

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ББК 31.251
К68
УДК 621.355

Рецензент доктор техн. наук В.С. Багоцкий

Коровин Н.В.
К68 Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.: ил.
ISBN 5-283-00611-5

Излагаются теоретические основы электрохимической энергетики. Рассматриваются устройство и характеристики топливных элементов электрохимических генераторов, энергоустановок и электростанций. Описаны электрохимические способы получения водорода, приводятся технико-экономический анализ этих способов и области их применения. Рассматриваются электрохимический метод аккумуляции энергии, различные виды аккумуляторов.

Для инженеров и научных работников в области эксплуатации, конструирования и проектирования электрохимических энергоустановок и источников тока.

К 2202060000-274
051(01)-91 70-90

ISBN 5-283-00611-5

ББК 31.251

© Автор, 1991

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из путей решения задач развития энергетики, экономии топливно-энергетических и сырьевых ресурсов, осуществления мер по защите окружающей среды является разработка и использование прямых методов преобразования химической энергии в электрическую, в том числе электрохимических методов. Электрохимический метод преобразования энергии лежит в основе электрохимической энергетики, охватывающей как генерацию, так и аккумуляцию энергии.

Понятие "электрохимическая энергетика" появилось в литературе около 15 лет назад, когда в широких масштабах приступили к разработке электрохимических энергоустановок и электростанций для крупномасштабной генерации и аккумуляции электрической энергии.

За последние годы значительно возросло число публикаций по этой проблеме в зарубежной литературе. В 1979 г. в Московском энергетическом институте были проведены I, а в 1984 и в 1989 гг. II и III Всесоюзные конференции по электрохимической энергетике, где рассматривались различные аспекты этой проблемы.

По отдельным направлениям электрохимической энергетики, таким, как химические источники тока, электрохимические генераторы, электрохимические аспекты водородной энергетики, электрокатализ и другие, в нашей стране изданы книги, имеются обзоры по этим вопросам [1–20], однако до сих пор не было обобщающей публикации по общим вопросам электрохимической энергетики. Автор взял на себя смелость в какой-то мере восполнить этот пробел.

Необходимость издания данной книги вызывается перспективами, открывающимися перед электрохимической энергетикой. что в свою очередь обусловлено достоинствами электро-

химических методов. К ним относятся высокий КПД и малая его зависимость от уровня нагрузки и мощности, экологическая чистота, блочный тип установок, надежность и т.д.

Как новое развивающееся направление электрохимическая энергетика имеет много нерешенных проблем, таких, как проблемы электрокатализа, переноса вещества и заряда в сложных электрохимических системах, разработка новых обратимых электрохимических систем, создание технологии получения электродов, тонкопленочных электролитов и других компонентов установок, подбор коррозионно-стойких материалов, автоматизированное проектирование и оптимизация систем, разработка методики технико-экономического анализа и другие. В книге будут рассмотрены некоторые из этих проблем.

Одним из направлений электрохимической энергетики является разработка электрохимических установок и электростанций для генерации электроэнергии путем преобразования химической энергии природного топлива. Как показывают расчеты и первый опыт, КПД электрохимической электростанции (ЭЭС) существенно выше КПД ТЭС такой же мощности. Кроме того, уровень вредных выбросов на ЭЭС на один-два порядка ниже, чем на ТЭС.

В книге будут рассмотрены основные принципы работы электрохимических энергоустановок и ЭЭС и их характеристики.

К важнейшему направлению электрохимической энергетики следует отнести крупномасштабное аккумулирование энергии, а также аккумулирование солнечной и ветровой энергии, выравнивание графика нагрузок в энергосетях и применение электромобилей. Эти вопросы также отражены в настоящей книге.

Одним из путей энергоснабжения в народном хозяйстве в будущем рассматривается применение водорода. Водород может быть получен из воды электрохимическим методом. Получение водорода методом электролиза в часы или дни минимального потребления электрической энергии оказывает положительное влияние на график нагрузки в энергосетях. Электрохимический метод также может быть использован для превращения химической энергии водорода в электрическую. Поэтому электрохимические проблемы водородной энергетики также рассмотрены в настоящей книге.

При подготовке книги были использованы оригинальные публикации по данному направлению, а также труды I и II Все-

союзных конференций по электрохимической энергетике [19, 20].

Автор надеется, что книга будет полезна специалистам, разрабатывающим и использующим электрохимические энергоустановки и аккумуляторы, усилит внимание ученых и инженеров к проблеме электрохимической энергетике, что будет способствовать ее развитию.

Автор выражает благодарность рецензенту доктору техн. наук В.С. Багоцкому и редактору доктору техн. наук А.Г. Кичееву за полезные замечания и советы.

Все пожелания и критические замечания по содержанию книги просьба присылать по адресу: 113114, Москва, Шлюзовая наб., д. 10, Энергоатомиздат.

Автор

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И УСТАНОВКИ, МИКРО- И МАКРОКИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

1.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И УСТАНОВОК

1.1.1. *Электрохимические элементы и ячейки.* Электрохимическая энергетика охватывает процессы и устройства генерации и аккумуляирования электрической энергии с помощью электрохимических методов. Генерация электрической энергии происходит путем преобразования химической энергии в электрическую. Электрохимическим методом можно также обратным образом преобразовать электрическую энергию в химическую и таким образом накапливать, аккумулировать электрическую энергию в химической форме. Процессы собственного преобразования химической энергии в электрическую и электрической энергии в химическую осуществляются в электрохимических элементах или ячейках.

Простейшая электрохимическая ячейка состоит из двух электродов, разделенных проводником второго рода (ионным проводником или электролитом). Электродом называют проводник первого рода, находящийся в контакте с ионным проводником. На границе между этими проводниками возникает скачок потенциала, называемый электродным потенциалом. На электродах протекают реакции окисления восстановителя (на анодах) и восстановления окислителя (на катодах).

Проводником второго рода служит жидкое или твердое вещество, обладающее ионной проводимостью, которое обычно называют электролитом.

Совокупность окислителя, восстановителя и ионного проводника называется электрохимической системой ячейки или элемента, которая записывается следующим образом:

окислитель | ионный проводник | восстановитель.

Вертикальная черта в этой схеме обозначает границу раздела двух фаз. Если в элементе имеется граница раздела между ионными проводниками, то она обозначается вертикальной пунктирной чертой:

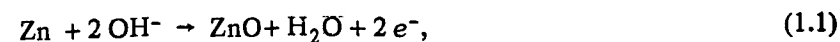
окислитель | ионный проводник I | ионный проводник II | восстановитель.

Электрохимические ячейки подразделяются на гальванические, или первичные, элементы, топливные элементы, электролизные, комбинированные и сепараторные ячейки и аккумуляторы.

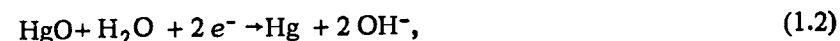
Гальванические (первичные) элементы. В гальванических элементах (ГЭ) происходит преобразование химической энергии в электрическую. Окислитель и восстановитель входят в состав электродов, которые расходуются в процессе работы элемента. В качестве примера можно привести следующую электрохимическую систему элементов:



При замыкании внешней цепи в элементе генерируется постоянный ток в результате протекания следующих процессов: электрохимического окисления цинка (восстановителя):



электрохимического восстановления оксида ртути (окислителя):



движения гидроксид-ионов (OH^-) в растворе и движения электронов во внешней цепи от зоны протекания реакции (1.1) в зону протекания реакции (1.2).

Суммируя реакции (1.1) и (1.2), получаем



Таким образом, в результате протекания в элементе реакции (1.3) во внешней цепи генерируется постоянный электрический ток, т.е. химическая энергия реакции (1.3) превращается в электрическую энергию. Реакция, химическая энергия которой в элементе превращается в электрическую, получила название токообразующей реакции. В данном случае токообразующей является реакция (1.3).

После расхода окислителя и восстановителя элемент выходит из строя, поскольку он является элементом однократного действия. Гальванический элемент однократного действия (непрерывного или прерывистого) получил название первичного элемента (ПЭ). Схема ПЭ приведена на рис. 1.1, а.

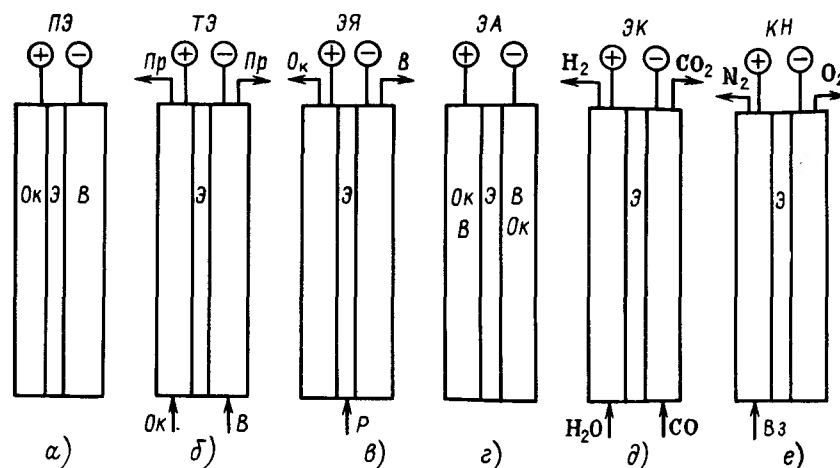


Рис. 1.1. Схемы электрохимических элементов и ячеек:

а – первичный элемент; б – топливный элемент; в – электролизная ячейка; г – электрохимический аккумулятор; д – электрохимический конвертор; е – кислородный насос; КН – кислородный насос; Ок – окислитель; В – восстановитель; Э – электролит; Р – реагент; Пр – продукт реакции; Вэ – воздух

Топливные элементы. Если вместо расходуемых электродов в элементе применяют нерасходуемые, а реагенты хранят вне элемента и подают в него в процессе работы, то такое устройство называют топливным элементом (ТЭ). В ТЭ электроды служат проводниками первого рода и катализаторами электрохимических реакций. В качестве примера рассмотрим работу кислородно-водородного ТЭ с щелочным электролитом (водным раствором КОН).

Токообразующей в ТЭ будет реакция образования воды из водорода и кислорода:



Схему ТЭ можно записать в виде



где Me_1 и Me_2 – нерастворимые электроды, катализирующие реакцию.

При замыкании внешней цепи на аноде происходит электрохимическое окисление водорода (топлива):



На катоде идет электрохимическое восстановление кислорода (окислителя):



Гидроксид-ионы двигаются в элементе от катода к аноду, а электроны во внешней цепи от анода к катоду. Суммируя реакции (1.5) и (1.6), получаем реакцию (1.4).

Поскольку во внешней цепи перемещаются электроны, т.е. возникает электрический ток, то в ТЭ химическая энергия реакции (1.4) преобразуется в электрическую энергию.

Для осуществления (1.4) по электрохимическому пути необходимо разделить окислитель и топливо, обеспечить протекание (1.5) и (1.6) и направленное движение ионов и электронов. Все эти функции выполняет ТЭ. Простейшая схема ТЭ приведена на рис. 1.1.б. Электроды ТЭ обеспечивают протекание электрохимических реакций, подвод и отвод электронов, электролит – движение ионов и разделение окислителя и восстановителя.

В отличие от ПЭ топливный элемент может работать длительно. Он преобразует химическую энергию в электрическую до тех пор, пока в него поступают реагенты. Срок действия ТЭ определяется не запасом реагентов, как в ПЭ, а другими причинами, которые будут рассмотрены позднее.

Электролизная ячейка. Процесс преобразования электрической энергии в химическую происходит в электролизных ячейках (ЭЯ), в которых под действием электрического тока протекают химические реакции (электролиз). Например, при электролизе вода разлагается на водород и кислород:



Как видно, реакция (1.7) является обратной реакцией (1.4).

Простейшая электролизная ячейка, как и элемент, состоит из двух электродов и ионного проводника (электролита) между ними. Под действием электрического тока на катоде ячейки идет электрохимическое восстановление окислителя, на аноде – электрохимическое окисление восстановителя. В электролите двигаются ионы между электродами.

Например, при электролизе воды в ячейке с щелочным электролитом на катоде идет реакция



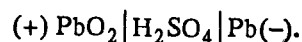
на аноде – реакция



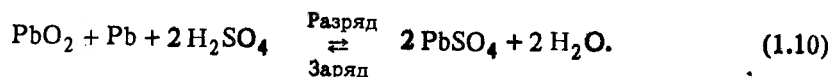
В электролите (растворе КОН) гидроксид-ионы движутся от катода к аноду. Суммируя (1.8) и (1.9), получим (1.7). Схема электролизной ячейки приведена на рис. 1.1,в.

Электрохимический аккумулятор. Устройство, в котором происходит как процесс преобразования химической энергии в электрическую, так и обратный процесс преобразования электрической энергии в химическую, получил название электрохимического аккумулятора (ЭА) или просто аккумулятора. Из определения следует, что ЭА сочетает в себе как ГЭ, так и электролизную ячейку. Процесс преобразования электрической энергии в химическую называется зарядом ЭА, в этом режиме ЭА работает как электролизная ячейка. В процессе заряда происходит накопление энергии в виде химической энергии окислителя и восстановителя. Процесс преобразования химической энергии в электрическую получил название разряда ЭА. В этом режиме ЭА работает как ГЭ.

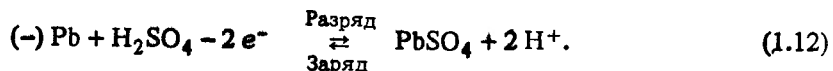
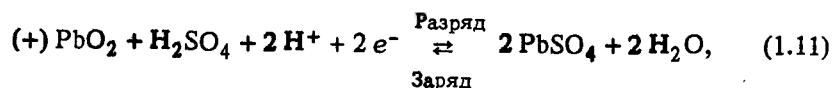
Рассмотрим в качестве примера процессы в свинцовом аккумуляторе, электрохимическую систему которого можно записать в виде



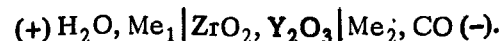
Процесс заряда и разряда выражается следующим уравнением:



Уравнение реакции (1.10) является суммой уравнений реакций, происходящих на положительном и отрицательном электродах ЭА:



Комбинированная ячейка. Некоторые электрохимические ячейки могут при малых токах работать как ТЭ, а при высоких токах как электролизеры. Примером такой ячейки может быть электрохимический конвертор, на один электрод которого подается вода, а на другой – топливо, например СО. Схема конвертора с твердым оксидным электролитом имеет вид



На аноде окисляется СО:



На катоде восстанавливается вода:



Суммарной реакцией будет конверсия СО:



При малых токах реакция может протекать самопроизвольно с генерацией электрической энергии, т.е. как в ТЭ. При повышении тока процесс может протекать лишь при подводе электрической энергии извне, т.е. как в электролизере. Схема электрохимического конвертора (ЭК) приведена на рис. 1.1,д.

Электрохимический сепаратор. Если к одному из электродов подвести смесь газов, один из компонентов которого избирательно реагирует на данном электроде, то под действием постоянного тока на втором электроде будет выделяться данный компонент. Примером такого электрохимического сепаратора может служить кислородный насос, состоящий из двух электродов и твердого электролита ($\text{ZrO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$). К одному из электродов подается воздух, при этом происходит восстановление кислорода. Остальные компоненты воздуха не реагируют на электроде:



Ионы кислорода движутся в твердом электролите к другому электроду, на котором происходит выделение кислорода,



Таким образом, под действием постоянного тока происходит выделение кислорода из смеси газов. Схема кислородного насоса приведена на рис. 1.1,е.

1.1.2. Химический источник тока. Первичные элементы и ЭА используются как химические источники тока (ХИТ). Первичные элементы называют первичными ХИТ, а ЭА называют вторичными ХИТ. Кроме окислителя, восстановителя и ионного проводника ХИТ обычно включает сепараторы для отделения катода от анода, токоотводы, уплотнители, корпуса, клеммы. К реагентам некоторых ХИТ добавляют вещества, повышающие электронную или ионную электрические проводимости, замедляющие коррозию металлов, улучшающие стабильность электролита и т.д.

Так как напряжение ПЭ и ЭА обычно лежит в пределах 1–3 В, то для повышения напряжения многих ХИТ последовательно соединяют два или более ПЭ и ЭА. Химический источник тока, состоящий из двух или более электрически соединенных первичных ХИТ, называют гальванической батареей. Вторичный ХИТ, состоящий из двух или более электрически соединенных ЭА, называют аккумуляторной батареей (АБ).

1.1.3. Электрохимические генераторы, энергоустановки и электростанции. Топливный элемент, как и ПЭ, кроме электродов и ионного проводника включает ряд дополнительных частей, таких, как межэлектродные мембраны, уплотнительные и дистанционирующие прокладки, камеры для реагентов и др. В отличие от первичного ХИТ, топливные элементы не могут работать самостоятельно. Для обеспечения работы ТЭ необходимы непрерывная подача топлива и окислителя, а также отвод продуктов реакции. В ТЭ наряду с генерацией электроэнергии выделяется тепло, которое необходимо от него отводить. Таким образом, ТЭ может работать лишь при наличии вспомогательных устройств, обеспечивающих подвод реагентов, отвод продуктов реакции и тепла.

Для увеличения напряжения и тока ТЭ электрически соединяют в батареи. В батарее ТЭ должны быть также соединены друг с другом через системы подвода реагентов и отвода продуктов реакции и тепла. Для обеспечения работы ТЭ в заданных пределах параметров необходима система автоматики, включающая подсистемы поддержания температуры, регули-

рования параметров топлива и окислителя и параметров всего устройства.

Устройство, состоящее из батареи ТЭ, систем подачи топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, термостатирования и автоматики, получило название электрохимического генератора (ЭХГ) (рис. 1.2). В зависимости от типа ТЭ и назначения ЭХГ изменяются и вспомогательные устройства ЭХГ.

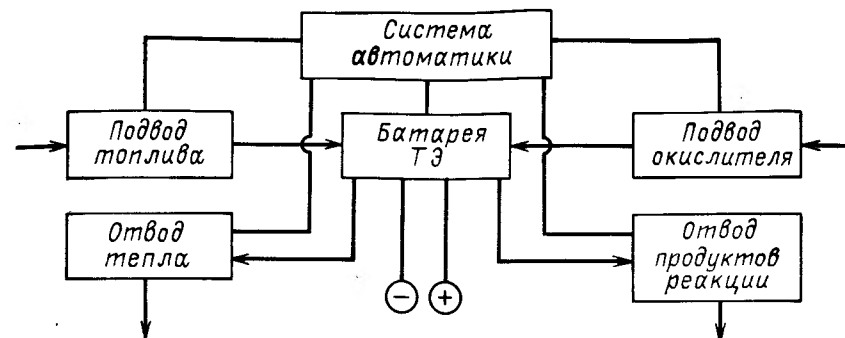


Рис. 1.2. Схема электрохимического генератора

В свою очередь ЭХГ входит в состав электрохимической энергоустановки (ЭЭУ), которая кроме ЭХГ включает системы: хранения и подготовки топлива, хранения и подготовки восстановителя, хранения и переработки продуктов реакции и примесей, использования тепла, регулирования электрических параметров ЭЭУ. В зависимости от типа ЭХГ и видов исходного топлива и окислителя, назначения ЭЭУ, устройство ЭЭУ может меняться в широких пределах. Так, при использовании кислорода воздуха отпадает необходимость в системе хранения окислителя. В некоторых ЭЭУ могут отсутствовать системы хранения и переработки продуктов реакции и примесей, системы использования тепла ЭЭУ.

Стационарная ЭЭУ большой мощности, работающая на природных видах топлива, получила название электрохимической электростанции (ЭЭС). Ее можно представить в виде системы блоков — топливно-окислительного, электрохимического (ЭХГ), теплового, электрического и блока продуктов реакции (рис. 1.3). В электрохимическом блоке (ЭХГ) генерируются электрическая энергия и тепло. В топливно-окислительном блоке хранятся топливо и окислитель, осуществляются подго-

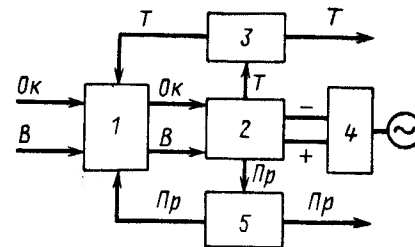
товка топлива (например, измельчение угля), очистка от примесей (например, удаление серы) и переработка топлива и окислителя (например, паровая конверсия топлива). Тепловой блок включает в себя устройство использования и преобразования тепла. Тепло используется для переработки топлива, коммунального и промышленного теплоснабжения, а также может быть преобразовано в электрическую энергию с помощью парогенератора с паровой турбиной или с помощью газовой турбины. Блок продуктов реакции служит для сбора и использования продуктов реакции. Электрический блок включает подсистемы регулирования параметров ЭЭС, изменения качества электроэнергии (преобразования постоянного тока в переменный, повышения напряжения), распределения электроэнергии и т.д.

При анализе ЭЭС следует применять системный анализ, так как все подсистемы ЭЭС взаимосвязаны друг с другом. Полезен при анализе ЭЭС также изложенный здесь принцип иерархического построения системы от простого к сложному: электроды, электролит → ТЭ → батарея ТЭ → ЭХГ → ЭЭУ → ЭЭС. Это позволяет анализировать работу ЭЭУ и ЭЭС на всех уровнях. Особенно важен для описания системы анализ ТЭ, поскольку генерация электроэнергии и тепла протекает на этом уровне и параметры ТЭ в значительной мере определяют параметры ЭЭУ и ЭЭС. Из рассмотрения иерархической структуры ЭЭУ также следует, что мощности ЭЭУ и ЭЭС можно изменять в широких пределах. Соединяя последовательно и параллельно ТЭ, можно увеличивать напряжение и ток, соответственно и мощность батарей ТЭ. Соединяя несколько батарей ТЭ, можно получить модули, в свою очередь, составляя которые, можно получить ЭХГ и соответственно ЭЭУ любой мощности и конфигурации.

1.1.4. Электролизные установки (электролизеры). Электролизная ячейка, как и ТЭ, самостоятельно не работает, так как, так же как и ТЭ, требует устройств подвода исходных реагентов и отвода продуктов реакции, источника постоянного тока, систем термостатирования, устройств обработки продуктов реакции и др. Электролизные установки обычно состоят из батареи электролизных ячеек, подсистемы питания постоянного тока, подсистем хранения, подготовки и подвода реагентов, отвода и обработки продуктов реакции, термостатирования, регулирования параметров электролизера и др.

Рис. 1.3. Схема электрохимической электростанции:

1 — блок хранения и подготовки топлива и окислителя; 2 — ЭХГ; 3 — тепловой блок; 4 — электрический блок; 5 — блок продуктов реакции; В — восстановитель (топливо); Ок — окислитель; Т — тепло; Пр — продукт реакции



1.1.5. Комбинированные энергоустановки. Энергоустановки могут быть получены и сочетанием электрохимических устройств друг с другом, а также электрохимических установок с неэлектрохимическими установками. Таким способом получают комбинированные энергоустановки.

Сочетание ЭХГ с аккумуляторной батареей позволяет использовать достоинства этих устройств. Так, ЭХГ эффективно работает в режиме длительной эксплуатации, в то время как батареи аккумуляторов наиболее эффективны при коротких циклах разряд-заряд.

Сочетанием электролизера и ЭХГ можно создать электрохимические аккумулирующие установки (регенеративные установки) большой мощности.

Как известно, на пути решения проблемы использования солнечной и ветровой энергии имеется еще много нерешенных проблем, одна из которых связана с периодическим характером действия этих источников энергии. Сочетание солнечных батарей и ветроустановок с аккумуляторными батареями и электролизерами позволяет в определенной степени преодолеть эту трудность.

Возможны также энергоустановки на основе двигателя внутреннего сгорания — аккумуляторной батареи, атомного реактора — электролизера — паровой (газовой) турбины и др.

Во всех рассмотренных выше установках и устройствах процессы электрохимического преобразования энергии происходят в электрохимических элементах и ячейках.

Учитывая, что в работе различных элементов и ячеек имеются некоторые общие закономерности, целесообразно начинать рассмотрение электрохимических энергоустановок с анализа характеристик электрохимических элементов и ячеек.

1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЯЧЕЕК

Термодинамика позволяет рассчитывать параметры элементов и ячеек при равновесии: электродвижущую силу (ЭДС) и КПД. Так как электрохимический метод обеспечивает прямое преобразование химической энергии в электрическую и электрической энергии в химическую без промежуточных стадий образования и превращения тепла, то в расчетах ЭДС и КПД можно сравнивать химическую энергию токообразующей реакции и электрическую энергию, подводимую к ячейке или отводимую от элемента.

1.2.1 Расчет ЭДС. Электрохимические элементы обычно работают при изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$). Для этих условий максимальная работа $A_{\text{max } PT}$, которая может быть получена в системе при обратимом протекании химической реакции, равна энергии Гиббса этой реакции ΔG , с обратным знаком:

$$A_{\text{max } PT} = -\Delta G. \quad (1.18)$$

Максимальная работа, которую можно получить в элементах,

$$A_{\text{max } \varphi} = E_{\varphi} q_{\varphi}, \quad (1.19)$$

где E_{φ} – ЭДС; q_{φ} – количество прошедшего электричества.

По закону Фарадея при электрохимическом превращении 1 моля эквивалентов вещества через систему протекает количество электричества, численно равное постоянной Фарадея. При превращении 1 моля вещества через систему протекает количество электричества, численно равное nF , т.е.

$$q_{\varphi} = nF, \quad (1.20)$$

где n – число моль-эквивалентов на 1 моль превращенного вещества; F – постоянная Фарадея, равная примерно 96 500 Кл/моль-экв.

Подставляя (1.19), (1.20) в (1.18), получаем

$$E_{\varphi} = -\Delta G / (nF). \quad (1.21)$$

Энергия Гиббса химической реакции, как и любая термодинамическая функция $\Delta \Phi$, может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta \Phi = \sum v_{j \text{ пр}} \Delta \Phi_{j \text{ пр}} - \sum v_{j \text{ исх}} \Delta \Phi_{j \text{ исх}}, \quad (1.22)$$

где v_j – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции для j -го вещества; $\Delta \Phi_j$ – термодинамическая функция образования j -го вещества из простых веществ; индекс "пр" – продукты; индекс "исх" – исходные вещества.

По (1.21) и (1.22) можно рассчитать ЭДС любых элементов или ячеек.

Для расчета зависимости ЭДС или парциального давления реагирующих веществ и продуктов реакции необходимо учесть уравнение изобары реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT (\sum v_{j \text{ пр}} \ln a_{j \text{ пр}} - \sum v_{j \text{ исх}} \ln a_{j \text{ исх}}). \quad (1.23)$$

При этом

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT (\sum v_{j \text{ пр}} \ln \bar{P}_{j \text{ пр}} - \sum v_{j \text{ исх}} \ln \bar{P}_{j \text{ исх}}), \quad (1.24)$$

где $a_{j \text{ пр}}$, $a_{j \text{ исх}}$ – активность продуктов реакции и исходных веществ; $\bar{P}_{j \text{ пр}}$, $\bar{P}_{j \text{ исх}}$ – относительное* парциальное давление продуктов реакции и исходных веществ; ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса химической реакции, т.е. энергия Гиббса реакции при активностях веществ, равных 1 моль/л, или относительных давлениях веществ, равных 1.

Соответственно ЭДС элемента или ячейки будут равны: для растворенных веществ

$$E_{\varphi} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (\sum v_{j \text{ исх}} \ln a_{j \text{ исх}} - \sum v_{j \text{ пр}} \ln a_{j \text{ пр}}), \quad (1.25)$$

для газообразных веществ

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (\sum v_{j \text{ исх}} \ln \bar{P}_{j \text{ исх}} - \sum v_{j \text{ пр}} \ln \bar{P}_{j \text{ пр}}), \quad (1.26)$$

где $E^0 = -\Delta G^0 / (nF)$, называется стандартной ЭДС элемента или ячейки.

Например, для реакции (1.4) уравнение ЭДС имеет вид

$$E_{\varphi} = E^0 + [RT / (2F)] \ln (\bar{P}_{\text{H}_2} \bar{P}_{\text{O}_2}^{1/2} / \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}).$$

*Относительное давление $\bar{P}$ равно отношению давления, выраженного в килопаскалях, к 101,3 кПа.

Значения стандартных ЭДС некоторых элементов приведены в табл. 1.1, из которой видно, что они близки к 1 В.

Таблица 1.1. Стандартная ЭДС и идеальные КПД некоторых элементов при 298 К

Токообразующая реакция	E_0^0 , В	$(\partial E_0/\partial T)_{298}$, мВ/К	η_T	η_e
$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O_{ж}$	1,23	-0,85	0,83	0,978
$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O_{г}$	1,19	-0,23	0,94	-
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O_{г}$	1,04	-0,01	1,00	-
$C + O_2 = CO_2$	1,02	0,01	1,00	0,95
$C + 1/2 O_2 = CO$	0,71	0,47	1,24	0,334
$CO + 1/2 O_2 = CO_2$	1,33	-0,45	0,91	0,93

Зависимость ЭДС от общего давления в системе может быть найдена из уравнения

$$(\partial E_0/\partial P)_T = (\partial G/\partial P)_T / (nF) = -\Delta V/(nF), \quad (1.27)$$

где ΔV – изменение объема системы в результате протекания химической реакции в расчете на 1 моль образовавшегося газа.

Например, в случае реакции (1.4) $\Delta V < 0$, поэтому

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial P}\right)_T > 0, \text{ а для реакции } 2C + O_2 = 2CO \quad \Delta V > 0, \text{ поэто-}$$

му $(\partial E_0/\partial P)_T < 0$.

Зависимость ЭДС от температуры можно найти по уравнению

$$(\partial E_0/\partial T)_P = -(\partial G/\partial T)_P / (nF) = \Delta S/(nF), \quad (1.28)$$

где ΔS – энтропия химической реакции.

Из (1.28) следует, что с повышением температуры ЭДС элемента или ячейки растет, если энтропия реакции положительна, и уменьшается, если энтропия реакции отрицательна.

Стандартные значения энергии Гиббса реакций образования веществ в справочниках обычно приводятся для температуры 298 К. Соответственно для этой температуры можно легко рассчитать стандартную ЭДС элемента или ячейки. Для расче-

та значений ЭДС при других температурах можно воспользо-ваться уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (1.29)$$

Соответственно ЭДС

$$E_0 = -\Delta H/(nF) + T \Delta S/(nF), \quad (1.30)$$

где ΔH – энтальпия химической реакции.

Если принять для некоторых пределов температур ΔH и ΔS постоянными величинами, то ЭДС в первом приближении можно легко рассчитать для любых температур в указанных пределах.

Для более точного определения ЭДС в широкой области температур необходимо учесть зависимость ΔH и ΔS от температуры:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (1.31)$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p d \ln T, \quad (1.32)$$

где

$$\Delta c_p = \sum \nu_{j \text{ пр}} c_{p j \text{ пр}} - \sum \nu_{j \text{ исх}} c_{p j \text{ исх}}, \quad (1.33)$$

здесь c_p – теплоемкости веществ при постоянном давлении.

Подставив (1.31) и (1.32) в (1.30), можно найти зависимость ЭДС от температуры.

Как известно, $T \Delta S$ выражает энергию реакции, которая может быть превращена только в тепло. На основании (1.29) можно определить теоретическое значение тепла Q_T , выделяемого или поглощаемого элементом или ячейкой при равновесных условиях,

$$Q_T = T \Delta S = -(\Delta H - \Delta G). \quad (1.34)$$

Если $\Delta S < 0$, то элемент или ячейка при равновесии выделяет тепло в окружающую среду.

Если $\Delta S > 0$, то элемент или ячейка при равновесии поглощает тепло из окружающей среды.

Если $\Delta S = 0$, то при равновесии элемент находится в адiabатических условиях. Обозначив

$$\Delta H / (n F) = -E_{\text{эН}}, \quad (1.35)$$

можно с учетом (1.35) привести уравнение (1.34) к виду

$$E_{\text{э}} = E_{\text{эН}} + Q_{\text{Т}} / n F$$

или

$$Q_{\text{Т}} = n F (E_{\text{эН}} - E_{\text{э}}). \quad (1.36)$$

Уравнение (1.36) также позволяет рассчитывать тепло, выделяемое или поглощаемое элементом при равновесных условиях.

1.2.2. *Электродные потенциалы и ЭДС.* Как указывалось в § 1.1, элементы и ячейки состоят из двух электродов, каждый из которых характеризуется определенным электродным потенциалом. На многих электродах устанавливается равновесие, при котором скорость реакции электроокисления равна скорости реакции электровосстановления:



где Ох , Р – окисленные и восстановленные формы вещества.

В соответствии с законом Фарадея скорости электрохимических реакций ν можно выразить через ток I :

$$I = n F \nu \quad (1.38)$$

или через плотность тока J :

$$J = I / S_{\text{Р}} = n F \nu / S_{\text{Р}}, \quad (1.39)$$

где $S_{\text{Р}}$ – площадь поверхности электрода.

Плотность прямого $\vec{J}$ и обратного $\vec{J}$ токов электродной реакции при равновесии получила название "плотность тока обмена":

$$J_0 = \vec{J} = \vec{J}. \quad (1.40)$$

Электродный потенциал, который устанавливается на электроде при равновесии, получил название "равновесный потенциал", $E_{\text{Р}}$.

Разность равновесных электродных потенциалов элемента равна ЭДС

$$E_{\text{э}} = E_{\text{Р}}^+ - E_{\text{Р}}^-, \quad (1.41)$$

где $E_{\text{Р}}^+$, $E_{\text{Р}}^-$ – равновесные потенциалы положительных и отрицательных электродов элемента.

Равновесный электродный потенциал $E_{\text{Р}}$ зависит от природы электродной реакции, температуры и активности растворенных веществ или парциального давления газообразных веществ. Например, для реакции (1.37) равновесный потенциал электрода $E_{\text{Ох/Р}}$ равен:

в случае растворенных веществ

$$E_{\text{Ох/Р}} = E_{\text{Ох/Р}}^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{a_{\text{Ох}}^{\nu_{\text{Ох}}}}{a_{\text{Р}}^{\nu_{\text{Р}}}}; \quad (1.42)$$

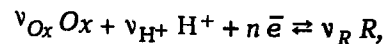
в случае газообразных веществ

$$E_{\text{Ох/Р}} = E_{\text{Ох/Р}}^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{\bar{P}_{\text{Ох}}^{\nu_{\text{Ох}}}}{\bar{P}_{\text{Р}}^{\nu_{\text{Р}}}}, \quad (1.43)$$

где $E_{\text{Ох/Р}}^0$ – стандартный электродный потенциал; $E_{\text{Ох/Р}}^0 = E_{\text{Ох/Р}}$ при активностях реагирующих веществ, равных 1 моль/л, или относительных парциальных давлениях реагентов, равных единице, $\bar{P}_{\text{Ох}} = \bar{P}_{\text{Р}} = 1$.

Если в реакции принимают участие ионы водорода и гидроксида, то они входят в уравнение для расчета электродного потенциала.

Например, для реакции



$$E_{Ox/R} = E_{Ox/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^{v_{Ox}} a_{H^+}^{v_{H^+}}}{a_R^{v_R}}.$$

Равновесные электродные потенциалы, как и ЭДС, могут быть рассчитаны по значениям термодинамических функций электродных реакций.

1.2.3. ЭДС и напряжение. Разность потенциалов между электродами получила название "напряжение элемента (или ячейки)", а в случае разомкнутой цепи это напряжение называют напряжением разомкнутой цепи $U_{p,ц}$. Если на электродах устанавливается равновесие и электродные потенциалы являются равновесными потенциалами, то $U_{p,ц} = E_p$. Однако во многих случаях равновесие на электродах не устанавливается. Это обусловлено замедленностью основных электродных реакций и наличием побочных процессов. Потенциал, устанавливающийся в этих случаях в электродах, не является равновесным, его называют по-разному: стационарным, смешанным, статическим. В этом случае $U_{p,ц} \neq E_p$. При прохождении тока через электрод или ячейку их напряжение отличается от ЭДС:

для элемента

$$U = E_3 - \Delta E_3 - \Delta U_{ом}; \quad (1.44)$$

для электролизной ячейки

$$U = E_3 + \Delta E_3 + \Delta U_{ом}, \quad (1.45)$$

где ΔE_3 – сумма поляризаций электрода; $\Delta U_{ом}$ – падение напряжения на активном сопротивлении (омическое) элемента или ячейки.

Поляризация и омические потери напряжения зависят от скоростей электродных реакций и переноса вещества и заряда, поэтому изучаются в разделе кинетики электродных реакций.

1.2.4. Расчет КПД элементов и ячеек. Под КПД устройства понимают отношение полезной энергии, получаемой в устройстве, к энергии, подводимой к устройству. Определяют термоди-

намический (идеальный) и реальный КПД. Здесь будет рассматриваться термодинамический (идеальный) КПД. Различают термический и эксергетический КПД устройства.

В теплотехнике под термическим идеальным КПД η_T понимают отношение максимальной работы, которую можно получить в устройстве, к энтальпии реакции, т.е.

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H = 1 - (T \Delta S / \Delta H). \quad (1.46)$$

Если применять это определение к электрохимическому элементу, то получим

$$\eta_T = -n F E_3 / (\Delta H). \quad (1.47)$$

Так как в элементах протекают реакции, у которых $\Delta H < 0$, то из (1.46) и (1.47) следует, что при $\Delta S < 0$ $\eta_T < 1$, при $\Delta S = 0$ $\eta_T = 1$ и при $\Delta S > 0$ $\eta_T > 1$.

Значения η_T некоторых элементов приведены в табл. 1.1. Как видно, при таком методе расчета идеальный термический КПД некоторых элементов может быть больше единицы, что противоречит законам термодинамики. Это обусловлено тем, что при $\Delta S > 0$ элементы теоретически могут поглощать тепло из окружающей среды. Поэтому в уравнение идеального термического КПД элемента для данного случая должно входить тепло, поглощаемое элементом из окружающей среды, $Q_{окр} = -T \Delta S$.

Термический идеальный КПД ТЭ выше термического идеального КПД тепловых машин, η_T^T , который определяется по уравнению

$$\eta_T^T = (T_2 - T_1) / T_2, \quad (1.48)$$

где T_1 и T_2 – нижняя и верхняя температуры тепловой машины.

Как видно из (1.48), η_T^T растет с увеличением верхней температуры. Однако даже при температуре 1500 К значение η_T^T значительно ниже (примерно на 20%) идеального КПД топливного элемента, работающего на метане и других углеводородах.

Под эксергетическим КПД η_e понимают отношение выходящих из устройства потоков эксергии $e_{вых}$ к входящим в него потокам эксергии $e_{вх}$:

$$\eta_e = \frac{\sum e_{\text{вых}}}{\sum e_{\text{вх}}} \quad (1.49)$$

Под эксергией (работоспособностью) понимают часть энергии, которая может быть неограниченно преобразована в работу и другие формы энергии. Эксерию вещества рассчитывают как минимальную работу извлечения его из окружающей среды в идеальном обратимом процессе.

Если не учитывать изменение потоков механической эксергии и эксергии тепла, то уравнение (1.49) идеального эксергетического КПД для элемента принимает вид

$$\eta_e = (n F E_0 + e_{\text{пр}}) / (e_{\text{ок}} + e_{\text{в}}), \quad (1.50)$$

где $e_{\text{пр}}$, $e_{\text{ок}}$ и $e_{\text{в}}$ – эксергия продуктов реакции, окислителя и восстановителя.

Идеальный эксергетический КПД для элемента всегда равен единице. Если не учитывать эксерию продуктов реакции в элементе $e_{\text{пр}}$, то идеальный эксергетический КПД выразится уравнением

$$\eta'_e = n F E_0 / (e_{\text{ок}} + e_{\text{в}}). \quad (1.51)$$

В табл. 1.1 приведены η'_e для некоторых элементов. Как видно, для большинства из них η'_e близки к единице. Однако в случае когда $e_{\text{пр}}$ достаточно велика, например $e_{\text{СО}}$, то η'_e заметно ниже единицы.

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.3.1. Скорость электрохимических реакций и поляризация электродов. Как следует из (1.44) и (1.45), одной из причин отклонения напряжения от ЭДС является поляризация. Поляризацией электродов называется изменение потенциала электрода при прохождении тока. Численно она равна разности между потенциалом электрода при прохождении тока E_I и потенциалом электрода при разомкнутой цепи $E_I = 0$:

$$\Delta E = E_I - E_I = 0. \quad (1.52)$$

Сумма поляризаций (по модулю) анода ΔE_A и катода ΔE_K равна поляризации элемента ΔE_0 :

$$\Delta E_0 = |\Delta E_A| + |\Delta E_K|. \quad (1.53)$$

Поляризация непосредственно связана со скоростью электрохимических реакций.

Поляризация электродов вызывается замедленностью электродных реакций. Обычно электродные реакции проходят несколько стадий:

подвод реагентов к электроду и отвод продуктов реакции от электрода;

химическая реакция на электроде или в растворе;

разряд или ионизация реагента (собственно электрохимическая реакция).

Если на электроде образуется новая фаза, то соответственно появляется стадия образования этой фазы.

Например, реакция в водных растворах



может проходить следующие стадии:

абсорбцию водорода раствором;

диффузию водорода из объема раствора к поверхности электрода;

адсорбцию молекул водорода на электроде



ионизацию адсорбированного водорода (электрохимическое окисление водорода)



отвод ионов водорода от поверхности электрода.

Если скорость одной из стадий меньше скоростей других стадий, то такая стадия является лимитирующей или контроли-

рующей. Она определяет скорость всей реакции, так как остальные стадии вынуждены идти с такой же скоростью, что и лимитирующая. Если электродная реакция лимитируется подводом реагентов к электроду или отводом продуктов реакции от электрода, то возникающая вследствие этого поляризация называется концентрационной или диффузионной ΔE_d . В случае замедленности химической стадии реакции возникает химическая поляризация ΔE_x . При замедленности процесса образования новой твердой фазы возникает кристаллизационная поляризация ΔE_k . В случае, когда электродная реакция лимитируется собственно разрядом или ионизацией реагента, возникает электрохимическая поляризация $\Delta E_{эx}$. В общем случае поляризация электрода ΔE равна сумме всех видов поляризаций:

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_x + \Delta E_k + \Delta E_{эx}. \quad (1.57)$$

В некоторых случаях один из видов поляризаций проявляется значительно больше других видов, тогда последними пренебрегают, что позволяет упростить анализ электрохимической кинетики.

В электрохимии наряду с поляризацией используется также термин "перенапряжение". Обычно его используют для определенного вида электродной реакции, например, перенапряжение катодного выделения водорода, перенапряжение катодного выделения кислорода, перенапряжение катодного выделения металла. Так как перенапряжение относят к определенной электродной реакции, то электродный потенциал сравнивают с равновесным потенциалом этой реакции E_p :

$$\eta_p = E_I - E_p, \quad (1.58)$$

где η_p — перенапряжение.

Перенапряжение можно считать частным случаем поляризации (при $E_I = 0 = E_p$), поэтому в данной книге будем пользоваться в основном термином "поляризация".

1.3.2. Химическая поляризация. Во многих случаях электродные реакции включают в себя химическую стадию на поверхности электрода, которая может быть лимитирующей. Зависимость химической поляризации от плотности тока, концентрации реагентов может иметь сложный характер [22], но в

наиболее простом виде ее можно выразить уравнением

$$\Delta E_x = \pm \frac{RT}{m n F} \ln \left(1 - \frac{J}{J_x} \right), \quad (1.59)$$

где J_x — предельная плотность тока химической реакции,

$$J_x = n F v_x = n F k C^m; \quad (1.60)$$

v_x — скорость химической реакции при равновесном электродном потенциале; k — константа скорости химической реакции; C — концентрация реагирующих веществ; m — порядок химической реакции; знак "+" относится к анодной реакции; знак "—" — к катодной реакции.

Как видно, химическая поляризация растет с увеличением плотности тока и уменьшением предельной плотности тока. Соответственно химическая поляризация может быть уменьшена развитием поверхности электродов (1.39), увеличением концентрации реагентов и константы скорости реакции, которая зависит от температуры, природы реакции и катализатора:

$$k = k_0 \exp(-W_A/RT), \quad (1.61)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от сложности реагирующих веществ; $k_0 = k$ при $W_A = 0$; W_A — энергия активации, характеризующая энергетический барьер реакции и зависящая от природы реакции. Энергию активации можно снизить, применяя катализаторы.

Как следует из (1.59)–(1.61), химическую поляризацию можно уменьшить применением катализаторов, увеличением поверхности электродов и повышением температуры.

1.3.3. Электрохимическая поляризация. К особенностям электрохимической реакции следует отнести влияние потенциала на энергию активации электрохимической стадии реакции и соответственно на скорость этой реакции. Если на электроде протекает реакция



то плотность тока на электроде при лимитирующей электрохимической стадии

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} \Delta E_{\text{эx}} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \Delta E_{\text{эx}} \right] \right\}, \quad (1.63)$$

где $\alpha + \beta = 1$.

Как видно, скорость реакции возрастает с увеличением плотности тока обмена и поляризации. Плотность тока обмена определяется выражением

$$J_0 = n F k_{\text{ок}} C_R \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} E_p \right] = n F k_{\text{в}} C_{\text{Оx}} \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} E_p \right], \quad (1.64)$$

где $k_{\text{ок}}$ и $k_{\text{в}}$ – константы скоростей реакций окисления и восстановления; C_R и $C_{\text{Оx}}$ – концентрации восстановленной (R) и окисленной (Оx) форм вещества.

Как следует из (1.64), плотность тока обмена возрастает с увеличением концентрации реагента и константы скорости реакции. Последняя зависит от природы реакции, электрода и температуры [см. уравнение (1.61)].

При достаточно высоких плотностях тока уравнение (1.63) упрощается:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{\beta n F}{RT} \Delta E_{\text{эx}} \right) \quad (1.65)$$

или

$$\Delta E_{\text{эx}} = -\frac{2,3 RT}{\beta n F} \lg J_0 + \frac{2,3 RT}{\beta n F} \lg J = a + b \lg J, \quad (1.66)$$

где $b = 2,3 RT/(\beta n F)$, а $a = -b \lg J_0$.

При малых плотностях тока, когда $\Delta E < RT/\beta n F$, (1.63) принимает вид

$$J = n F J_0 \Delta E_{\text{эx}} / (RT), \quad (1.67)$$

$$\Delta E_{\text{эx}} = J RT / (J_0 n F). \quad (1.68)$$

Анализ (1.63)–(1.68) показывает, что электрохимическая поляризация может быть снижена увеличением плотности тока обмена и уменьшением рабочей плотности тока, т.е. увеличением площади поверхности электродов, температуры, концентрации реагентов и применением катализаторов электродных реакций (электрокатализаторов).

1.4. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ

1.4.1. Основные понятия. Явление ускорения электрохимических реакций при помощи катализаторов, входящих в состав электродов, получило название электрокатализа [10, 25, 26]. Вещества, ускоряющие электрохимические реакции, называются электрокатализаторами. Теория электрокатализа, позволяющая предсказывать оптимальные катализаторы для определенных электрохимических реакций, пока не разработана, однако накоплен богатый экспериментальный материал и установлены некоторые закономерности.

Как и катализаторы химических реакций, электрокатализаторы не изменяют термодинамику процесса, т.е. не влияют на равновесный потенциал электродных реакций. Электрокатализаторы увеличивают константу скоростей прямых и обратных реакций, т.е. плотности тока химических реакций J_x и тока обмена J_0 (1.60), (1.64). Увеличение константы скорости реакции может быть обусловлено как снижением энергии активации, так и изменением значения предэкспоненциального коэффициента уравнения (1.61). Электрокатализатор изменяет не только скорость, но и механизм реакции и может влиять на состав продуктов реакции. Составной частью электрокаталитической реакции является стадия адсорбции. Могут адсорбироваться исходные вещества, промежуточные частицы и продукты реакции. Кроме того, на реакцию оказывает влияние адсорбция молекул растворителя, ионов электролита, а также адсорбция примесей.

Количественно адсорбция характеризуется концентрацией адсорбированных частиц на поверхности катализатора Γ , моль/м², и теплотой адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$. Отношение концентрации адсорбированных частиц Γ к максимально возможной концентрации адсорбированных частиц Γ_{max} получило название "степень заполнения", Θ :

$$\Theta = \Gamma / \Gamma_{\text{max}}$$

Зависимость между степенью заполнения или концентрацией адсорбированных частиц и равновесной концентрацией C или парциальным давлением P адсорбирующегося вещества при постоянной температуре называется изотермой адсорбции

$$\Theta = f(C), \Gamma = f(C) \text{ или } \Theta = f(P), \Gamma = f(P).$$

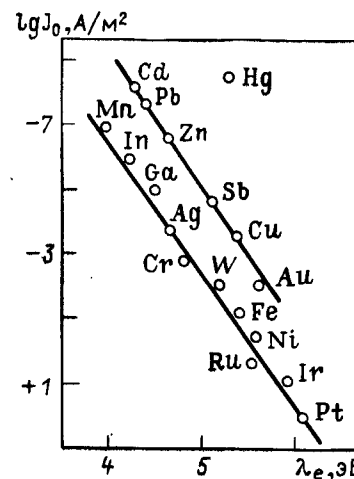
Адсорбция оказывает влияние на поверхностную концентрацию реагирующих веществ, долю свободной поверхности $(1 - \Theta)$ и на энергию активации электрокаталитической реакции W_A .

Увеличение теплоты адсорбции исходных веществ или продуктов реакции приводит к уменьшению энергии активации реакции, включающую стадию адсорбции, и в то же время увеличивает энергию активации стадии десорбции. Поэтому кривая зависимости скорости реакции от энергии адсорбции реагирующих веществ проходит через максимум. Существует оптимальное значение энергии адсорбции $\Delta H_{\text{адс, опт}}$ и соответственно оптимальный катализатор для каждой электрокаталитической реакции.

Предпринимались неоднократные попытки нахождения связи между каталитической активностью и другими свойствами веществ. Например обнаружена линейная зависимость (рис. 1.4) между логарифмом плотности тока обмена реакции катодного выделения водорода и работой выхода электрона из металла, которая непосредственно связана с зарядом поверхности, а соответственно и с адсорбцией частиц на поверхности. Однако энергия адсорбции зависит не от одного какого-то свойства, а от природы катализатора, а также от природы реагентов, степени заполнения реагентами и продуктами реакции, растворителем и другими частицами, температуры и потенциала, поэтому пока не создана теория электрокатализа, позволяющая предсказывать оптимальные катализаторы для той или иной реакции. Электрокатализаторы подбираются в основном экспериментальным методом с учетом достижений кинетики электрохимических реакций и электрокатализа.

Так как электроды должны быть проводниками первого рода, то такое же требование предъявляется к электрокатализаторам (кроме очень тонких слоев) или их носителям (подложкам). Электрокатализаторы должны быть устойчивыми к воздействию окислителей и восстановителей, используемых или выделяющихся в элементах или ячейках, ионных проводников элементов и ячеек, каталитических ядов, сохранять во времени развитую поверхность. Кроме того, они должны быть не дефицитными и недорогими. Все это ограничивает круг веществ, пригодных для изготовления катализаторов. В качестве носителей (подложек) обычно используют химически стойкие металлы или углеродистые материалы. Все электроката-

Рис. 1.4. Зависимость плотности тока обмена водорода от работы выхода электрона из металла в вакуум [10]



лизаторы можно условно разделить на металлические и неметаллические.

1.4.2. Металлические электрокатализаторы. Основное влияние на каталитические свойства оказывают природа (химический состав и состояние) и структура электрокатализатора, и особенно их поверхностного слоя [10, 25]. Однако немаловажную роль в ускорении электрохимических реакций играет степень дисперсности частиц [10, с. 100]. Степень дисперсности характеризуется размерами частиц l и удельной поверхностью на единицу объема S_V и массы S_m :

$$S_V \approx 1/l, S_m \approx \rho/l, \quad (1.69)$$

где ρ — плотность частиц.

Частицы малых размеров могут быть получены либо измельчением вещества, либо объединением очень мелких частиц (атомов, молекул и др.). Как показывает опыт, путем механического измельчения не удастся уменьшить средний размер частиц ниже 0,01 мкм. Более высокодисперсные частицы удается получить методом термического разложения соединения или химического восстановления соединения. В качестве восстановителя используются водород, боргидриды металлов, формальдегид, гидразин и другие. Удельная площадь поверхности частиц, полученных этим методом, колеблется в широких пределах, от 10^1 до 10^2 м²/г [10]. Более высокую степень дисперсности удается достичь при восстановлении оксидов металлов.

В 1925 г. Ренеом был предложен метод получения катализаторов путем сплавления каталитически активных металлов с алюминием и другими неактивными компонентами с последующим выщелачиванием последних. При удалении неактивного компонента создается дефектная структура с высокоразвитой удельной площадью поверхности (8–130 м²/г). Полученные та-

ким образом катализаторы получили название скелетных катализаторов или катализаторов Ренея.

При сильном измельчении, когда размеры частиц начинают приближаться к размерам атомов и молекул, изменяется удельная каталитическая активность катализаторов [10, 25]. Как правило, их удельная активность ниже удельной активности этих компактных веществ [10, с. 79]. При изменении способа приготовления катализатора изменяется не только дисперсность, но и состав катализатора. В зависимости от исходного соединения и типа восстановителя, готовые катализаторы могут содержать водород, серу, фосфор, бор, углерод и другие вещества [10, с. 104]. Платиновые металлы содержат на поверхности примеси углерода, которые удаляются с большим трудом [28, с. 137]. Скелетные катализаторы могут содержать интерметаллиды и оксиды металлов, водород и другие вещества, поэтому удельная активность катализаторов, приготовленных различными способами, может быть различной.

На основе порошков катализаторов готовят электроды методами формирования и спекания или полимеризации связующего, газопламенным или плазменным напылением [10, с. 106].

Кроме того, каталитически активные электроды можно получить химическим или электрохимическим осаждением катализатора на подложку или пропиткой пористого носителя растворами соединения катализатора с последующим восстановлением последнего. Катализаторы на носителях более устойчивы, чем порошкообразные металлы. Как установлено исследованиями Б.И. Подловченко, Н.В. Коровина, Г.И. Щерева с сотрудниками и другими [10, с. 109], каталитическая активность электроосажденных катализаторов в значительной мере зависит от потенциала осаждения.

В 1965 г. автором [7] был предложен метод получения электродов с поверхностным скелетным катализатором (ПСК). Метод получения электродов с ПСК заключается в том, что на поверхность (или слой) активного металла или сплава наносится гальваническим, химическим, термодиффузионным способами, прокаткой, напылением или другими способами неактивный компонент (Al, Zn, Mg, Cd и др.). При нагревании образуется поверхностный сплав. После удаления неактивного компонента получается электрод с ПСК с высокоразвитой площадью поверхности (10–50 м²/г). Позднее электроды с ПСК также изучали другие исследователи [35, с. 302; 37, 120].

К активным металлическим катализаторам для многих электрохимических реакций относятся *d*-элементы I–VIII групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее активным катализатором многих электрохимических реакций является платина, которая к тому же коррозионно-стойкая во многих средах. Широкомасштабному применению платины препятствуют ее дефицитность и высокая стоимость. Однако в последние годы разработаны способы нанесения на носители небольших количеств платины (1–20 г/м²), обеспечивающие высокую удельную площадь поверхности [10, 11, 23, 35, с. 142].

К недостаткам платины относится ее склонность к отравлению каталитическими ядами (соединениями серы, мышьяка, монооксидом углерода, ртутью и др.), особенно при невысоких температурах.

Из платиновых металлов в электрокатализе находит применение также палладий, однако он менее химически стойкий, чем платина, а также иридий.

Многие электрохимические реакции катализирует никель. Благодаря его устойчивости в щелочных растворах он находит все более широкое применение в электрокатализе.

Скорость электрохимической реакции можно варьировать применением сплавов. Кривая зависимости J_0 от состава сплавов может проходить через максимум [3, с. 190; 10, с. 141; 35]. Так как электрокаталитическая активность определяется прежде всего составом и состоянием поверхности электродов, то на скорость реакции можно влиять путем изменения состава и структуры поверхностного слоя, например адсорбцией атомов других элементов (адатомов). Так, например, адатомы олова, рения, рутения на поверхности платины ускоряют электроокисление метанола, а адатомы свинца, таллия и селена – электроокисление муравьиной кислоты на металлах платиновой группы [10, с. 146–156; 28, с. 30], адатомы кадмия, свинца и некоторых других металлов на никелевых ПСК – катодное выделение водорода [33].

В электрокаталитических реакциях носитель (подложка) не только выполняет роль проводника первого рода, но и влияет на кинетику реакций благодаря способности принимать электроны от катализатора в свою зону проводимости или передавать электроны катализатору [10, с. 112; 25, с. 1587; 34, с. 10–13; 35, т. 2, с. 142]. Для некоторых случаев, например при электроокис-

лении гидразина и формальдегида, электровосстановлении перекиси водорода и воды электрокаталическая система катализатор-носитель оказалась значительно активнее катализатора и носителя, причем для каждой реакции имеется оптимальное сочетание катализатора и носителя [32]. Возможна активация носителя под действием катализатора, приводящая к спилловеру (перетеканию адсорбированных частиц с катализатора на носитель) и другим эффектам [28, с. 108].

1.4.3. *Неметаллические катализаторы.* Все неметаллические катализаторы можно условно разделить на четыре группы - неорганические соединения, углеродистые материалы, органические соединения и биокатализаторы.

К неорганическим электрокатализаторам относятся некоторые оксиды и карбиды металлов, интерметаллиды и другие соединения. Обзор неорганических соединений, применяемых в электрокатализе, выполнен в работе [28, с. 118].

Катализаторами электровосстановления кислорода, пероксида водорода и некоторых других реакций являются оксиды металлов, такие, как литированный оксид никеля, перовскиты, например $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, LaNiO_3 , манганит лантана и стронция, шпинели, например Co_3O_4 , MnCo_2O_4 , MgCo_2O_4 , NiCo_2O_4 [10, 11, 19, 20, 25, 26, 35].

Широкое применение нашел электрокатализатор ОРТА на основе оксидов рутения (RuO_2) и титана (TiO_2) в соотношении 30/70 - для анодного выделения хлора [36].

Для катодного выделения и анодного окисления водорода предложены интерметаллиды никеля с титаном, лантаном, церием и другими металлами [41, с. 160, 259]. Особую сложность представляет разработка неорганических катализаторов, устойчивых в кислых средах. В связи с этим заслуживает внимания карбид вольфрама, WC , устойчивый в кислотах и селективно катализирующий реакцию выделения и окисления водорода [24; 25, с. 21, 44]. К важной особенности карбида вольфрама следует отнести нечувствительность ко многим каталитическим ядам. Однако при высоких анодных потенциалах (0,3 В и выше по потенциалу водородного электрода в том же растворе) карбид вольфрама необратимо пассивируется и теряет активность.

Во многих электрохимических реакциях используются углеродистые материалы. Эти вещества имеют сложный химический состав и структуру. Их свойства зависят от природы исход-

ных веществ и методов получения. Их получают из природных углеродистых материалов, искусственных углей и графита, продуктов карбонизации органических веществ. Углеродистые материалы обладают достаточно высокой химической стойкостью, поэтому часто служат основой для электродов, носителем катализаторов. Они также ускоряют восстановление кислорода, пероксида водорода и другие электрохимические реакции [10, с. 167; 18; 19; 36; 44].

Катализаторами электрохимических реакций могут быть также некоторые полупроводниковые органические комплексы, например мономерные и полимерные порфирины, фталоцианины, тетраазулены и другие [10, с. 171; 42, 43]. Возможность их применения в электрохимических устройствах в значительной степени определяется решением задачи увеличения их срока службы, например методом термической обработки [11, 42, 47].

Недавно установлено, что электрокатализаторами могут быть термически обработанные порфирины нефти [48], которые значительно дешевле синтезированных порфиринов.

Во многих лабораториях мира ведется поиск биологических катализаторов электрохимических реакций-ферментов [10, с. 239-263].

1.4.4. *Стабильность электрокатализаторов.* Активность электрокатализаторов со временем ухудшается. Темп изменения активности катализаторов во времени можно выразить

$$\gamma_{\Delta E} = (\partial E / \partial t)_J \text{ или } \gamma_J = (\partial J / \partial t)_{\Delta E}. \quad (1.70)$$

Чем меньше темп изменения поляризации или тока во времени, тем выше стабильность. Численно стабильность можно выразить через параметры $\kappa_{\Delta E}$ и κ_J , обратные параметрам $\gamma_{\Delta E}$ и γ_J ,

$$\kappa_{\Delta E} = 1/\gamma_{\Delta E} \text{ и } \kappa_J = 1/\gamma_J. \quad (1.71)$$

Параметр $\kappa_{\Delta E}$ характеризует время τ , за которое поляризация электрода возрастает на значение ΔE при постоянной плотности тока. Параметр κ_J характеризует время, за которое плотность тока при постоянном потенциале уменьшается на значение ΔJ . Обычно в практике за стабильность катализатора принимают время τ_c , в течение которого электрод работает в допустимых пределах потенциалов или плотностей тока. Стабильность электрокатализаторов в первую очередь зависит от их

природы, характера среды, плотности тока и температуры. Как показали наши исследования и обработка опубликованных данных, для ряда реакций связь между стабильностью τ_c электрода и плотностью тока может быть выражено уравнением

$$\lg \tau_c = A - b_t \lg J, \quad (1.72)$$

где A и b_t – константы, зависящие от природы электрода, среды и температуры.

С увеличением температуры (до значения выше комнатной) стабильность катализаторов, как правило, уменьшается. Наши исследования и обработка экспериментальных данных показывают, что зависимость стабильности от температуры может быть выражена уравнением

$$\tau_c = \tau_0 \exp(A/T),$$

где τ_0 и A – константы, зависящие от природы реакции и катализатора.

Теоретические основы повышения стабильности электрокатализаторов пока не разработаны. Накопленные экспериментальные данные показывают, что к основным причинам ухудшения электрокаталитической активности можно отнести следующие:

- коррозия или растворение катализатора;
- отравление или пассивация катализатора вследствие накопления на поверхности частиц или слоев, тормозящих основную реакцию;
- изменение состава поверхностного слоя из-за взаимодействия с компонентами раствора и реагентом;
- уменьшение площади поверхности катализатора из-за рекристаллизации и спекания частиц, изменения структуры поверхностного слоя.

Соответственно, стабильность может быть увеличена путем устранения указанных причин. При подборе катализатора учитывают не только его активность, но и коррозионную стойкость. К наиболее коррозионно-стойким катализаторам и подложкам для них относят платиновые металлы, золото, титан, тантал, графит. В щелочном растворе к ним добавляются никель, серебро и некоторые оксиды.

Для предотвращения отравления каталитическими ядами (соединениями серы, мышьяка, ртути, монооксидом углерода

и др.) очищают реагенты, электролиты, растворители, применяют устойчивые конструкционные и уплотнительные материалы. При увеличении температуры снижается чувствительность катализаторов к ядам.

Для замедления спекания частиц и рекристаллизации катализаторы наносят на подложку, применяют легирование, например никеля Ренея титаном или молибденом [2].

1.4.5. Выбор элеткрокатализатора. При выборе электрокатализатора учитывается его электрокаталитическая активность, стабильность, стоимость исходных материалов и его изготовления.

Как было показано ранее, имеется широкий спектр материалов, обладающих каталитической активностью, и много путей увеличения активности. Однако многие каталитически активные вещества не находят применения либо из-за низкой стабильности, либо из-за высокой стоимости. Целесообразно правильно применять комплексный подход к выбору катализатора, т.е. учитывать его активность, стоимость и стабильность. В качестве такого комплексного критерия может служить параметр $q_{ск}$, равный отношению количества прошедшего через катализатор электричества, к стоимости этого катализатора:

$$q_{ск} = \left(\int_0^{\tau_c} I_{\Delta E} dt \right) / m \text{ ц}, \quad (1.73)$$

где $I_{\Delta E}$ – ток при постоянной поляризации; m – масса катализатора на электроде; ц – цена единицы массы катализатора; τ_c – срок службы катализатора, в течение которого поляризация не превышает допустимого значения $\Delta E_{\text{доп}}$ или ток не снижается ниже допустимого значения.

Если процесс протекает при постоянном токе I , то уравнение (1.73) принимает вид

$$q_{ск} = I \tau_c / m \text{ ц}. \quad (1.74)$$

1.5. ДИФФУЗИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. МИКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

1.5.1. Диффузионная поляризация. Если процесс лимитируется подводом реагента к электроду, то концентрация реаген-

та около электрода и в объеме раствора будет различаться, это вызовет появление диффузионной или концентрационной поляризации. Диффузионная поляризация также возникает при замедленности отвода продуктов реакции от электрода. Зависимость диффузионной поляризации в случае замедленности подвода реагента к электроду от плотности тока в наиболее простом виде выражается уравнением

$$\Delta E_d = [2,3 RT / (n F)] \lg (1 - J/J_d), \quad (1.75)$$

где J_d – предельная плотность диффузионного тока,

$$J_d = n F D C_V / \delta, \quad (1.76)$$

C_V – концентрация реагента в объеме; D – коэффициент диффузии реагента; δ – толщина диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии большинства ионов и молекул в водных растворах при комнатной температуре имеет порядок $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Он возрастает с увеличением температуры:

$$D = D_0 \exp(-W_A/RT), \quad (1.77)$$

где $D_0 = D$ при $W_A = 0$, W_A – энергия активации диффузионного процесса (в водных растворах равна 12–20 кДж/моль).

Толщина диффузионного слоя зависит от природы реагента, состава раствора, температуры и других факторов. В водных растворах при комнатной температуре и естественной конвекции δ лежит в пределах 10^{-4} – 10^{-3} м. Основное влияние на толщину диффузионного слоя оказывает скорость движения жидкой фазы относительно электрода. С помощью принудительной конвекции можно уменьшить толщину диффузионного слоя на один-три порядка. При ламинарном потоке $\delta \approx 1/\sqrt{w}$, где w – скорость движения жидкой фазы.

Как видно, диффузионную поляризацию можно уменьшить путем принудительной конвекции жидкости, увеличения концентрации реагента и повышения температуры.

В случае, когда значения различных видов поляризаций соизмеримы, необходимо учитывать все составляющие поляризации. В этом случае кинетические уравнения электродных реакций усложняются.

1.5.2. Пористые электроды. Одним из путей интенсификации электрохимических реакций является применение пористых

электродов, содержащих в достаточно больших количествах пустоты (поры), размеры которых малы по сравнению с размерами электродов. Поры в электродах могут быть изолированными или сообщающимися. Изолированные поры не принимают участие в электрохимических реакциях, поэтому интерес представляют лишь сообщающиеся поры. Пористые электроды характеризуются интегральными параметрами (пористостью и удельной площадью поверхности) и структурой (размерами и формой пор). Под пористостью g понимается отношение объема пор к объему электродов, она лежит в пределах 0,3–0,85. Удельная площадь поверхности электрода равна отношению площади внутренней поверхности электрода S , м^2 , к его объему V , м^3 : $S_v = S/V$; к массе m , г; $S_m = S/m$ или внешней габаритной поверхности (шероховатость) S_r , м^2 ; $S_s = S/S_r$. Размеры и форма пор исключительно разнообразны, поэтому их точное описание практически невозможно. Предложено несколько моделей пористых сред: уложенных сфер, параллельных или пересекающихся капилляров постоянного или переменного сечения и др. [5]. На базе той или иной модели находят распределение пор по размерам, например распределение пор по радиусам $f(r)$.

Пористые электроды могут быть классифицированы по различным признакам. Наиболее распространена классификация, учитывающая характер процессов и фазовый состав реагентов и продуктов реакции. Все пористые электроды можно подразделить на две большие группы: электроды, твердое вещество которых (матрица) не принимает участие и не расходуется в ходе реакции; электроды, твердое вещество которых изменяется или расходуется в ходе реакции, так как они включают в себя реагенты.

Можно считать, что электроды первой группы работают в стационарном режиме (если не учитывать относительно короткие отрезки времени после включения электрода или изменения тока). Электроды второй группы работают в нестационарном режиме. В процессе реакции изменяется их состав и структура.

По фазовому составу реагирующих веществ электроды можно подразделить на жидкостные [6], жидкостно-газовые [49], газо-жидкостные [5], гидрофобизированные с жидкими реагентами и др.

1.5.3. Макрокинетика процессов в пористых электродах. Кинетика электрохимических реакций в пористых электродах

осложнена процессами переноса вещества и заряда в порах. Она получила название макрокинетики процессов в пористых электродах в отличие от электрохимической кинетики на гладких электродах, называемой микрокинетикой. Если бы электрохимическая реакция протекала по всей площади поверхности пористого электрода S с одинаковой скоростью, т.е. описывалась бы уравнением микрокинетики для гладкого электрода, то на пористом электроде можно было бы получить максимальный ток

$$I_{max} = JS \quad (1.78)$$

и соответственно максимальную габаритную плотность тока

$$J_{r\ max} = JS / S_r = JS_V l, \quad (1.79)$$

где J – плотность тока, которую можно получить на гладком электроде той же природы, что и пористый, при тех же потенциалах и концентрациях реагентов; J_r – плотность тока, отнесенная к площади внешней (габаритной) поверхности S_r пористого электрода; l – толщина пористого электрода.

Однако внутренняя поверхность пористого электрода не равнодоступна для реакции, потенциал и концентрация реагентов являются функциями координат точек внутри электрода. Поэтому в реальных пористых электродах обычно габаритная плотность тока J_r ниже максимальной $J_{r\ max}$.

Макрокинетика процессов в пористых электродах описывает распределение потенциала и концентраций реагентов, а соответственно, и скорости реакции по объему электрода, зависимость габаритной плотности тока от различных факторов (поляризации, пористости, структуры электрода, концентрации реагентов и др.), предсказывает оптимальную структуру электрода. Уравнения макрокинетики имеют очень сложный характер [5, 6, 49], рассмотрение их выходит за пределы настоящей книги. Остановимся лишь на некоторых исходных положениях и выводах.

1.5.4. Жидкостные пористые электроды. К наиболее простым пористым электродам относятся жидкостные, состоящие из пористой матрицы и жидкой фазы.

Для описания потока вещества и заряда в пористом электроде вводятся эффективные величины $\bar{D}$ и $\bar{\sigma}$. Эффективный коэффициент диффузии $\bar{D}$ характеризует диффузию вещества в

жидкой фазе пористого тела. Вследствие того, что жидкость занимает лишь часть объема электрода, равную g , и находится в порах сложной конфигурации (извилистых порах), $\bar{D} < D$. На основании экспериментальных данных выведена эмпирическая формула [5, 6]

$$\bar{D} = D g^m, \quad (1.80)$$

где $m = 1,8 \div 3,5$.

Соответственно связь между эффективной ($\bar{\sigma}$) и истинной (σ) удельной электрической проводимостью электролита описывается уравнением

$$\bar{\sigma} = \sigma g^m. \quad (1.81)$$

Отношение эффективных коэффициентов переноса в порах к коэффициентам переноса в объеме раствора (расплава) получило название "коэффициент ослабления переноса", ε :

$$\varepsilon = \bar{D}/D = \bar{\sigma}/\sigma. \quad (1.82)$$

В целом система уравнений макрокинетики пористого электрода очень сложна. Аналитическое ее решение возможно лишь в рамках определенных моделей и частных случаев. Обычно пористую среду считают псевдогомогенной, что позволяет рассматривать задачу одномерной и учитывать распределение потенциала, концентрации и процесса лишь по глубине электрода. Кроме того, матрица принимается эквипотенциальной. Это позволяет существенно упростить задачу.

Приведем некоторые общие выводы, полученные при решении уравнений, описывающих макрокинетiku электродных процессов.

Распределение процесса по глубине электрода определяется в первую очередь значениями коэффициентов переноса k_n ($\bar{D}$ или $\bar{\sigma}$) и констант скоростей электрохимических реакций k_{ex} . Для характеристики распределения процесса по глубине введено понятие характерной длины процесса L , равной глубине электрода, на которой плотность тока уменьшается в e раз:

$$L \approx (k_n / k_{ex} S_V)^{1/2}. \quad (1.83)$$

Например, в случае, когда процесс лимитируется диффузионным переносом вещества в порах, характерная длина диффу-

зионного процесса L_d равна

$$L_d = (n F \bar{D} / S_V k_{\text{эx}})^{1/2}, \quad (1.84)$$

где $k_{\text{эx}} = f(\Delta E)$.

Если процесс лимитируется переносом заряда в порах, то характерная длина процесса $L_{\text{ом}}$ равна

$$L_{\text{ом}} = (RT\bar{\sigma} / n F J_0 S_V)^{1/2}. \quad (1.85)$$

Существенной характеристикой процесса в электроде является отношение толщины электрода к характерной длине процесса,

$$\Psi = l/L. \quad (1.86)$$

С помощью параметра Ψ можно оценить равномерность распределения процесса в электроде. Если $\Psi \ll 1$, то электрод работает равномерно. Например, при $\Psi \leq 0,2$ можно считать, что электрод для процесса равнодоступен и скорость электрохимической реакции на нем определяется уравнением (1.79). В этом случае пористый электрод работает как гладкий электрод, у которого плотность тока возрастает в $l S_V$ раз. Работа в режиме равнодоступности обеспечивает наиболее эффективное использование катализатора.

Если $\Psi > 1$, то электрод работает неравномерно. Например, уже при $\Psi \geq 2$ можно считать, что концентрация реагента и плотность тока в глубине электрода практически приближаются к нулю и для таких электродов можно принять граничное условие $C_{x=\infty} = 0$. Такой электрод называют полубесконечным. Габаритная плотность тока электрода описывается уравнением

$$J_r \approx (S_V k_{\text{эx}} k_{\text{п}})^{1/2}. \quad (1.87)$$

Из (1.87) следует, что $J_r \approx S_V^{1/2}$, т.е. внутренняя поверхность используется неэффективно. Коэффициент наклона поляризационной кривой $2 RT/(\beta n F)$ вдвое превышает коэффициент наклона поляризационной кривой на гладком электроде $RT/(\beta n F)$. Из (1.87) видно, что скорость процесса не зависит от толщины электрода. Так как $S_V \approx g^{-1}$, а $k_{\text{п}} \approx g^m$, то кривая зависимости габаритной плотности тока J_r от пористости электрода проходит через максимум при $g = 0,6 \div 0,65$. Так как $J_r \approx J_0^{1/2}$, то с учетом (1.61) получим, что эффективная энергия активации

реакции на пористом электроде вдвое меньше энергии активации на гладком электроде.

В случае $\Psi = 1$ характеристики электродов имеют промежуточные значения между характеристиками для равнодоступных и полубесконечных электродов. Например, габаритная плотность тока для случая, когда микрокинетика описывается уравнением (1.67), равна

$$J_r = \frac{\bar{\sigma}}{L_{\text{ом}}} \Delta E \operatorname{th}(l/L_{\text{ом}}). \quad (1.88)$$

Как видно, габаритная плотность тока возрастает с увеличением толщины электрода по сложной зависимости $J_r \approx \operatorname{th}(l/L)$.

1.5.5. Жидкостно-газовые электроды. Выделяющиеся в результате реакции газообразные продукты влияют на эффективный коэффициент диффузии и удельную электрическую проводимость, вызывают конвективный перенос в порах, а также экранируют часть внутренней поверхности электрода [49]. Газосодержание электрода в первую очередь определяется его пористостью. Кривая зависимости газосодержания от пористости проходит через максимум, причем максимум отвечает пористости, при которой образуется система сообщающихся пор. Соответственно зависимость эффективных коэффициентов молекулярной диффузии и удельной электрической проводимости от пористости проходит через минимум. Соотношение между эффективными коэффициентами переноса, пористостью и долей пор, занятых газом, g_r можно выразить эмпирическим уравнением

$$\epsilon = \bar{D}/D = \bar{\sigma}/\sigma = g^m (1 - g_r)^n, \quad (1.89)$$

где $m = 1,8 \div 3,5$; $n = 1 - 3$.

Например, для никелевых пористых электродов, на которых выделяется водород, $m = 2$; $n = 1$.

Вследствие газовыделения и газосодержания в порах кривая зависимости габаритной плотности тока от пористости имеет как минимум, так и максимум. Например, в случае катодного выделения водорода на пористом никелевом электроде минимум на кривой наблюдается при $g = 0,55 \div 0,60$, максимум — при $g = 0,8 \div 0,85$.

Газ удаляется из жидкостно-газового электрода фильтрацией вследствие перепада давления в порах. Давление в газовой

фазе растет с увеличением поляризации, уменьшением пористости, достигая заметных значений. Так, избыточное давление в никелевых пористых электродах достигает 70 кПа.

Анализ работы жидкостно-газового электрода показал, что высокие скорости процесса могут быть достигнуты на электродах с пористостью 0,8 и выше, причем основная пористость должна быть обеспечена системой широких пор. Генерация газа осуществляется в узких порах, с уменьшением радиуса которых возрастает площадь поверхности и соответственно скорость реакции. Вследствие газосодержания характерная длина процесса у жидкостно-газовых электродов меньше, чем у жидкостных электродов одинаковой структуры.

1.5.6. Газожидкостные (газодиффузионные) электроды. В газожидкостном электроде реагенты газообразные, а продукты реакции жидкие или растворимые в жидком растворителе. Для его работы должна быть обеспечена трехфазная граница газ-жидкость-проводник первого рода (катализатор). Заполнение пор газом определяется соотношением давления газа P_g и жидкости $P_{ж}$. Жидкость находится под гидростатическим давлением $P_{гс}$ и капиллярным давлением P_k . Капиллярное давление P_k в порах растет с увеличением поверхностного натяжения $\sigma_{пл}$, уменьшением размера пор и зависит от краевого угла смачивания θ . Например, для цилиндрических капилляров радиусом r

$$P_k = 2 \sigma_{пл} \cos \theta / r. \quad (1.90)$$

Существуют три варианта соотношений давления газа P_g и жидкости $P_{ж}$:

$$P_g > P_k + P_{гс},$$

$$P_g < P_k + P_{гс},$$

$$P_g = P_k + P_{гс}.$$

В первом случае поры заполнены газом, во втором случае - жидкостью, в третьем случае существует равновесие между газовой и жидкой фазами. Газовый пористый электрод может эффективно работать лишь при выполнении третьего условия равновесия. Капиллярное давление можно регулировать, изменяя либо размеры пор, либо краевой угол смачивания θ . В первом случае получают пористые гидрофильные (или

вообще лиофильные) электроды, которые состоят из газозапорного (жидкостного) слоя с узкими порами и активного (газо-жидкостного) слоя с более широкими порами. Вследствие статистического характера пористой структуры заполнение активного слоя газом возможно лишь при давлении выше критического значения, при котором происходит пробой газа и начинает расти газосодержание с увеличением давления.

Математическое описание работы газожидкостного электрода невозможно без учета его структуры, т.е. принятия той или иной модели. Предложены модели уложенных сфер, параллельных капилляров, пересекающихся капилляров и гофрированных пор [5]. При решении уравнений для этих моделей получены результаты, на основании которых сделаны некоторые выводы.

Кривая зависимости скорости реакции от пористости проходит через максимум при $g = 0,7 \div 0,75$, при этом значения газовой g_g и жидкостной $g_{ж}$ пористостей составляют $g_g = 2g/3$, $g_{ж} = g/3$.

Габаритная плотность тока по-разному зависит от радиуса широких (газовых) и узких (жидкостных) пор в активном слое:

$$J_g \approx r_g^{-1/4} \quad r_{ж}^{-1/2}.$$

Кривая зависимости габаритной плотности тока от перепада давления ΔP между газовой и жидкой фазами проходит через максимум.

Граница раздела фаз между газом и жидкостью может быть создана также с помощью гидрофобизации электродов: обработкой части электрода гидрофобным веществом или введением гидрофобного вещества в состав электрода. В этом случае в порах гидрофобного вещества будет находиться газ, а в порах гидрофильного вещества - жидкость. Для функционирования такого электрода не нужен перепад давления между газовой и жидкой сторонами электрода. Электроды могут иметь гидрозапорный слой из гидрофобного материала, предотвращающий вытекание жидкости из электрода, а в некоторых случаях и газозапорный гидрофильный слой для предотвращения пробоа газа в раствор электролита. Анализ моделей таких электродов и экспериментальных данных [5, 34] показывает, что габаритная плотность тока, как и в случае гидрофильного электрода, зависит от пористости электрода и удельной площади поверхности катализатора. К особенностям гидрофобного электрода следует отнести экстремальную зависимость габаритной

плотности тока от объемного содержания гидрофобизатора и увеличение J_r с уменьшением радиуса зерна гидрофобизатора.

1.5.7. *Реальные электроды.* Теория пористых электродов позволяет оценить характерную длину процесса, т.е. выбрать толщину электрода, а также оптимальную структуру электрода. Однако теория многокомпонентных электродов, работающих в стационарном режиме, очень сложна и не дает точного прогноза структуры электродов. Поэтому наряду с расчетами ведутся экспериментальные исследования и подбор структуры и толщины электродов. Экспериментальные исследования также очень важны для изучения срока службы электродов. Как было показано ранее, наиболее эффективно используется электрокатализатор в тонких электродах, поэтому в последние годы разрабатываются технологии получения тонких многослойных электродов с большой геометрической поверхностью. Носителями очень активных катализаторов могут быть металлические сетки или тонкая фольга, иногда сложной формы, например гофрированная фольга.

Электроды с расходуемыми реагентами могут быть изготовлены как методами металлокерамики, т.е. методами формования (прессования, прокатки) и спекания, так и с применением специальных держателей активных масс (перфорированных коробок-ламель, трубок, решеток и др.). Толщина таких электродов определяется не только требованиями высокой скорости процесса, но и необходимой емкости. Поэтому обычно толщина электродов с расходуемыми реагентами больше толщины электродов, выполняющих лишь роль катализаторов и токоотводов.

1.6. ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Для обеспечения переноса ионов и разделения окислителя и восстановителя между катодом и анодом электрохимического элемента или ячейки должен находиться ионный проводник (проводник второго рода), в качестве которого используются водные и неводные растворы электролитов, матричные, расплавленные и твердые электролиты.

К ионным проводникам предъявляются требования высокой ионной проводимости, минимальной электронной проводимости, высокой физической и химической устойчивости, малой коррозионной и химической агрессивности (лучше инертности)

к электродам и конструкционным материалам.

Под действием электрического тока происходит миграция ионов. Количество электричества, переносимое всеми ионами через единицу площади сечения в единицу времени (плотность тока J), определяется уравнением

$$J = F E \sum |z_i| C_i u_i, \quad (1.91)$$

где F – постоянная Фарадея; E – напряженность электрического поля; z_i – заряд иона; C_i – концентрация i -х ионов; u_i – подвижность i -х ионов (скорость движения ионов при $E = 1$ В/м).

Удельная электрическая проводимость ионного проводника σ , Ом⁻¹·м⁻¹, равна

$$\sigma = F \sum |z_i| C_i u_i. \quad (1.92)$$

Доля количества электричества, переносимого отдельными ионами, называемая числом переноса t_i , зависит от их концентрации и подвижности:

$$t_i = |z_i| C_i u_i / (\sum |z_i| C_i). \quad (1.93)$$

Подвижность иона определяется природой иона и ионного проводника. Удельная электрическая проводимость в значительной мере зависит от температуры:

$$\sigma_{T_2} = \sigma_{T_1} [1 + \Delta_\sigma (T_2 - T_1)] \quad (1.94)$$

или

$$\lg \sigma = B - W_a / (2,3 RT), \quad (1.95)$$

где Δ_σ – температурный коэффициент электропроводности; W_a – эффективная энергия активации процесса переноса зарядов – величина постоянная в определенных пределах температур.

1.6.1 *Водные растворы электролитов.* Вследствие электрической диссоциации электролитов (солей, кислот и оснований) водные растворы электролитов имеют ионную проводимость. Аномально высокой подвижностью в водных растворах обладают ионы водорода и гидроксида, поэтому наиболее высокую электрическую проводимость имеют растворы сильных кислот (H_2SO_4 , HCl , HBF_4 , $HClO_4$ и др.) и щелочей, благодаря че-

му они нашли применение в качестве ионных проводников. В растворах щелочей устойчивы многие металлы, поэтому растворы щелочей, и прежде всего растворы КОН, широко применяются в электрохимических устройствах. К недостаткам растворов щелочей следует отнести их взаимодействие с диоксидом углерода (карбонизацию):



Образующиеся карбонаты могут кристаллизоваться на электродах, ухудшая их активность. Кроме того, подвижность карбонат-ионов ниже подвижности гидроксид-ионов.

Наиболее широкое применение из кислотных электролитов нашли растворы серной кислоты благодаря высокой электрической проводимости и невысокой стоимости. Кроме того, применяются растворы H_3PO_4 , HClO_4 , HBF_4 и др. К недостаткам кислотных электролитов следует отнести их высокую коррозионную агрессивность. Менее агрессивны растворы солей, причем многие из них относительно недороги. В элементах нашли применение растворы NH_4Cl , NaCl , ZnCl_2 и др.

В соответствии с (1.92) электрическая проводимость возрастает с увеличением концентрации ионов. В то же время с увеличением концентрации ионов уменьшается их подвижность, поэтому кривая зависимости удельной электрической проводимости от концентрации для многих растворов электролитов проходит через максимум концентрации (рис. 1.5). Электрическая проводимость возрастает с повышением температуры (1.95). Энергия активации W_a для водных растворов электролитов лежит в пределах 8–16 кДж/моль.

1.6.2. *Неводные растворы электролитов.* Вода термодинамически устойчива в узких пределах значений потенциалов при обычных условиях. Поэтому при создании элементов с более высокими значениями ЭДС необходимо применение растворителей, устойчивых в более широких пределах потенциалов. В качестве таких растворителей применяются либо органические, либо неорганические растворители [9,51]. Выбор этих растворителей определяется как их устойчивостью, так и способностью растворять электролиты и обеспечивать ионизацию последних. Электролитическая диссоциация электролитов в неводных растворах зависит от диэлектрической проницаемости растворителей и способности растворителя к комплексообразованию.

Из органических растворителей нашли применение пропиленкарбонат $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_3$, тетрагидрофуран $(\text{CH}_2)_4\text{O}$, бутиролактон $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, ацетонитрил CH_3CN , диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ и др., из неорганических растворителей – тионилхлорид SOCl_2 и сульфурилхлорид SO_2Cl_2 . Некоторые растворители (SOCl_2 , SO_2Cl_2) являются одновременно и окислителями. Многие из этих растворителей устойчивы в широких диапазонах температур. Например, при обычном давлении пропиленкарбонат находится в жидком состоянии при температурах от $-49,2$ до $+242^\circ\text{C}$.

В качестве электролитов неводных растворов применяются соли хлорной (HClO_4), борфтористоводородной (HBF_4) и других сложных кислот. Термодинамическая устойчивость неводных растворов обычно выше, чем водных растворов. Например, растворы LiClO_4 в пропиленкарбонате устойчивы в пределах потенциалов от $+2,2$ до $-3,2$ В (на платиновых электродах). Это позволяет использовать в неводных растворах такие сильные восстановители, как щелочные металлы.

К существенным недостаткам неводных растворов электролитов следует отнести невысокую электрическую проводимость, которая при комнатных температурах составляет $5 \cdot 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, т.е. на один-два порядка меньше, чем у водных растворов.

1.6.3. *Расплавленные электролиты.* Ионной проводимостью в расплавленном состоянии обладают вещества, которые в твердом состоянии имеют ионное строение. Электрическая проводимость расплавов солей растет с увеличением заряда и уменьшением размеров ионов. Удельная электрическая проводимость расплавленных солей при температурах, близких к температурам плавления, на один-два порядка выше электрической проводимости их водных растворов [54]. Электрическая проводимость расплавов возрастает с увеличением температуры в соответствии с уравнением (1.95). Значения W_a для расплавов лежат в пределах 5–20 кДж/моль.

Так как объемная концентрация индивидуальных расплавов постоянна, то их электрическая проводимость зависит лишь от природы электролита и температуры. Однако для снижения температуры плавления зачастую в элементах используют смесь солей. Электрическая проводимость расплавов смеси солей не подчиняется правилу аддитивности даже в случае, когда компоненты не взаимодействуют друг с другом.

К недостаткам расплавленных электролитов следует отнести их высокую коррозионную активность и иногда невысокую стабильность.

1.6.4. Твердые электролиты. Вещества, которые в твердом состоянии обладают ионной проводимостью, получили название "твердые электролиты". Ионная проводимость кристаллических твердых веществ обусловлена наличием ионных дефектов в решетке. Обычно твердые вещества обладают униполярной проводимостью (анионной или катионной), хотя иногда наблюдается и смешанная проводимость. Все твердые электролиты условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся твердые электролиты, у которых число вакансий при обычных температурах в решетке невелико, энергия активации миграции ионов весьма высока (50–150 кДж/моль). Примером таких электролитов может быть оксид циркония, стабилизированный оксидами иттрия, кальция и других металлов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{CaO})_{0,15}$, имеющий проводимость по ионам кислорода O^{2-} . Их электрическая проводимость резко возрастает с повышением температуры, поэтому такие электролиты могут применяться лишь при относительно высоких рабочих температурах. Вторая группа твердых электролитов, получивших название "высокопроводящие твердые электролиты", имеет относительно высокую удельную электрическую проводимость уже при невысоких температурах, причем их электрическая проводимость относительно мало изменяется с повышением температуры (W_a лежит в пределах 13–30 кДж/моль – см. рис. 1.6. Высокая ионная проводимость этих соединений в твердом состоянии обусловлена разупорядоченностью одной из подрешеток (как правило, катионной). Высокой ионной проводимостью обладает соединение $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ ($\sigma_{258} = 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). В данном случае электрический ток обеспечивается ионами меди. Изучены твердые электролиты [19; 20; 58; 59, с. 114–146], в которых заряды переносятся нижеприведенными ионами:

Ag^+ : Ag_4RbI_5 , Ag_3SI , $\alpha\text{-AgI}$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_5\text{AgI}_3\text{I}_{23}$ и др.;

Cu^+ : $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH Br} \cdot 0,8 \text{ CuBr}$, $[(\text{C}_3\text{H}_{18}\text{N}_2) \text{Br}_2]_5 \times (\text{CuBr})_{94}$;

Li^+ : Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn GeO}_{16}$ (лисикон), $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, Li_4SiO_4 и др.;

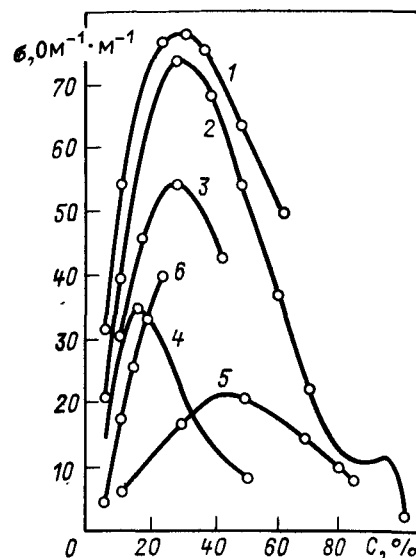


Рис. 1.5. Зависимость удельной электрической проводимости водных растворов электролитов при 18°C от их концентрации (в массовых долях):

1 – HNO_3 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – KOH (15°C); 4 – NaOH ; 5 – H_3PO_4 ; 6 – NH_4Cl

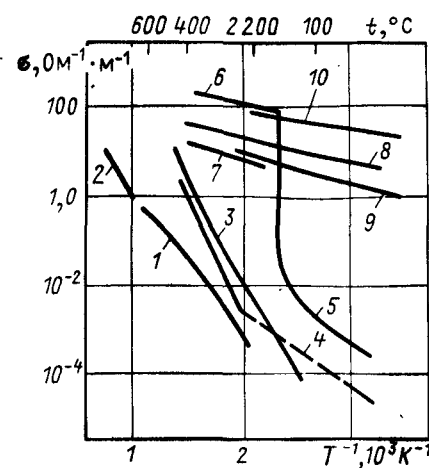


Рис. 1.6. Зависимость удельной электрической проводимости твердых электролитов от температуры:

1 – CaF_2 с добавками NaF ; 2 – $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$; 3 – AgCl ; 4 – LiI ; 5 – $\beta\text{-AgI}$; 6 – $\alpha\text{-AgI}$; 7 – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ поликристаллический; 8 – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ монокристаллический; 9 – Ag_3SI ; 10 – Ag_4RbI_5

Na^+ : $\text{Na Al}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (фоскан);

$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{PO}_4$ (назикон);

H^+ (протонная проводимость):

гидрофосфаты циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\sigma_{293} = (4 + 7) \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$] и уранила $\text{UO}_2(\text{HPO}_4) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ [$\sigma_{290} = 0,04 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$];

гетерополикислоты и их соли ($\sigma = 1 + 2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), например $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{WO}_3)_{12} \cdot 29 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12} \cdot 29 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$;

полисурьмяная кислота $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$ ($n \geq 1$) ($\sigma_{303} = 0,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$);

гидрониевые β'' -полиалюминаты, например $0,84 \text{ MgO} \times 0,84 \text{ H}_2\text{O} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8 \text{ H}_2\text{O}$ [$\sigma_{298} = 0,5 \div 0,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$];

аммонийзамещенные цеолиты, содержащие воду (массовая доля 6–15%) ($\sigma_{293} = 0,018 \div 0,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$);

гидратированные соли HSO_4 , например $\text{CsHSO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$, сложные халькогениды и галогениды, органические, например нитриловая, кислоты и другие соединения.

1.6.5. Ионообменные мембраны. Разновидностью твердых электролитов можно считать ионообменные мембраны, которые называются твердополимерными электролитами. Они представляют собой пленки, содержащие иониты, т.е. полимерные материалы, имеющие функциональные (ионогенные) группы. В водных растворах функциональные группы диссоциируют на ионы, причем ионы одного знака заряда прочно удерживаются ионитом, а ионы другого знака заряда (противоионы) переходят в раствор. В зависимости от заряда противоионов различают катиониты и аниониты. Противоионы могут замещаться на другие ионы того же знака, менять свое положение равновесия, т.е. обладают определенной подвижностью.

Удельная электрическая проводимость ионообменных мембран на один-два порядка ниже проводимости водных растворов электролитов, поэтому для уменьшения омических потерь мембраны должны быть очень тонкими. Кроме того, для повышения электрической проводимости мембран целесообразно повышать рабочую температуру. Устойчивостью при высоких температурах обладают фторированные полиэтиленовые иониты с функциональными группами ($-\text{SO}_3\text{H}$ – нафийон, МФ-4СК). Такие мембраны обладают катионной проводимостью (обычно по H^+ -ионам) и устойчивостью до температуры 100°C и выше [38].

Недостатком этих мембран является высокая стоимость и коррозионная активность. Например, мембрана "нафийон" стоит 320 долл/м² [60].

1.6.6. Матричные электролиты и сепараторы. Растворы или расплавы электролитов, находящиеся в порах матрицы (электролитонесителя), получили название матричных электролитов. В качестве матрицы используются пористые диафрагмы на основе асбеста, оксида магния, алюмината лития, целлофана и др. Роль капиллярной матрицы может выполнять и ионообменная мембрана, пропитанная раствором электролита. К матричным можно отнести и загущенные электролиты, состоящие из смеси

раствора или расплава электролита и порошкообразных наполнителей (крахмала, оксида магния и др.). Матричные электролиты выполняют не только роль ионного проводника, но и сепаратора, т.е. разделителя жидких (или газообразных) окислителей и восстановителей или твердых катода и анода, предотвращающего их прямой контакт. В некоторых случаях элементы и ячейки наряду с ионным проводником содержат сепараторы, разделяющие анодное и катодное отделения ячейки. В качестве таких сепараторов используются вещества с высокой пористостью ($g = 0,4 \div 0,88$) и с радиусом пор от 10^{-2} до 10^2 мкм. Эффективные удельная электрическая проводимость и коэффициент диффузии пористых сепараторов могут быть определены по тем же уравнениям, что и пористых электродов, например по уравнениям (1.80)–(1.82). Коэффициент ослабления переноса ϵ у большинства применяемых сепараторов лежит в пределах 0,15–0,5 [11].

В качестве сепараторов используются пористые материалы на основе асбеста, вулканизированного каучука (мипора), поливинилхлорида (мипласта, порвика, поровинила), полипропилена, полиэтилена, гидратцеллюлозы (целлофана), стекловолокна и других материалов.

Глава вторая

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ЭНЕРГИИ

2.1. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Процессы генерации электроэнергии происходят в ТЭ (§ 1.1). Принципиальная схема ТЭ очень проста (см. рис. 1.1,б). Однако электрохимические реакции, процессы массопереноса в электродах и в элементе исключительно сложны (§ 1.3–1.5). Поэтому несмотря на полуторавековую историю ТЭ, многие их проблемы еще не решены.

Впервые генерацию тока за счет водорода и кислорода, выделяющихся на платиновых электродах при электролизе раствора кислоты, после отключения внешней нагрузки наблюдал У. Гроув в 1839 г. Позднее он демонстрировал небольшую батарею элементов. Однако из-за очень низких характеристик элементы Гроува не имели практического значения. В 1894 г. В. Оствальд выдвинул идею использования ТЭ для крупномасштабной генерации электроэнергии с использованием угля.

Несмотря на участие в работах по созданию таких ТЭ многих ученых, в том числе Нернста, Баура, Габера и других, эту идею не удалось реализовать. Интерес к ТЭ возродился в 40–50 годах XX века в связи с новыми требованиями к химическим источникам тока. Существенные результаты в развитии ТЭ достигнуты за последние 30 лет. Этим достижениям способствовали успехи электрохимической кинетики и электрокатализа (А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин, Б.Б. Дамаскин, В.Е. Казаринов, О.А. Петрий, Р.Р. Догонадзе, Ю.Б. Васильев, А.М. Кузнецов, Б.И. Подловченко, Дж. Бокрис, Р. Парсонс, М. Брайтер и др.). Развитию ТЭ способствовала потребность в новых источниках энергии для космической техники, транспорта, океанотехники и других областей.

Существенных результатов в разработке ТЭ достигли Ф. Бэкон (среднетемпературные ТЭ с никелевыми пористыми электродами), Э. Юсти (электроды со скелетным катализатором), К. Кордеш (ТЭ с угольными электродами), Б. Варшавский (элементы плотноупакованной конструкции), В. Фильштих (общие вопросы ТЭ), К. Визенер (электроды с органическими катализаторами) и др. Важный вклад в развитие теории ТЭ внесли советские ученые В.С. Багоцкий, О.К. Давтян, В.С. Даниель-Бек, Н.С. Лидоренко, Г.Ф. Мучник, А.Г. Пшеничников, М.Р. Тарасевич, Ю.А. Чизмаджев, Ю.Г. Чирков и др.

2.1.1. Основные виды ТЭ. К настоящему времени разработано большое число различных ТЭ, которые можно классифицировать по различным признакам: по реагентам и способам их использования, ионным проводникам, катализаторам и температуре. Название ТЭ зачастую получают по типу реагентов, например воздушно-водородные, кислородно-гидразинные. По принципу использования реагентов ТЭ подразделяются на первичные и регенеративные. В первичных ТЭ реагенты окисляются и восстанавливаются непосредственно в ТЭ. Продукты реакции затем не используются. Продукты же реакции регенеративных ТЭ превращаются в регенераторах в исходные окислители и восстановители [7, 65]. Для регенерации используются тепло (элементы с термической регенерацией), световая энергия (элементы с фотохимической регенерацией), химическая энергия топлива и окислителя (редокс-элементы). К специальному типу относятся биохимические ТЭ, в которых используются биохимические катализаторы [2, 12, 42]. Предло-

жены также полутопливные элементы, промежуточные между ПЭ и ТЭ, у которых один электрод растворимый, как в ПЭ, второй – нерастворимый, как в ТЭ. В качестве примера можно привести элементы систем: пероксид водорода – алюминий, вода – литий, воздух – цинк [9]. Подробное рассмотрение регенеративных, полутопливных и специальных видов элементов выходит за пределы настоящей книги из-за их высокой стоимости или малой мощности.

По температуре все ТЭ условно подразделяются на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. Низкотемпературные ТЭ работают при температурах до 100°C, среднетемпературные – при 100–250°C, высокотемпературные – при 500–1000°C. В зависимости от температуры применяют и ионные проводники. В низкотемпературных ТЭ могут использоваться водные растворы электролитов, матричные электролиты и ионнообменные мембраны. Высокой ионной проводимостью обладают растворы щелочей и кислот (§ 1.6), поэтому в ТЭ используются растворы КОН или H_2SO_4 в свободном виде или в виде матричного электролита. В среднетемпературных ТЭ используются либо растворы КОН, либо растворы H_3PO_4 . Испарение растворов предотвращается увеличением рабочего давления или увеличением концентрации электролита (до 98% в массовых долях). Ионными проводниками в высокотемпературных ТЭ служат либо смесь расплавленных карбонатов (Li_2CO_3 , $NaCO_3$, K_2CO_3), либо твердые электролиты, например $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$.

2.1.2. Устройство ТЭ. Как следует из рис. 1.1, ТЭ состоит из анода, катода, ионного проводника, анодных и катодных камер, которые обычно являются частью соответствующих электродов. К настоящему времени предложено большое число конструктивных разновидностей ТЭ. Конструкция ТЭ зависит от назначения ТЭ, типа реагента и ионного проводника. Элементы со свободно циркулирующим электролитом и газовыми электродами обычно не имеют дополнительных устройств для отвода тепла. В таких элементах используются двух- или многослойные электроды. ТЭ имеют вводы и выводы для раствора электролита, вводы для реагентов и выводы для продуктов реакции. В ТЭ с матричными электролитами могут использоваться однослойные электроды.

Такие ТЭ имеют устройства для отвода продуктов реакции, например фитили или специальные пористые пластины, а иногда и устройства для отвода тепла, например каналы для

теплоносителя или тепловые трубки. В ТЭ с твердыми электролитами электроды могут быть нанесены непосредственно на электролит.

Размеры электродов ТЭ определяются назначением, напряжением и мощностью ТЭ и технологическими возможностями для их изготовления. Геометрическая площадь поверхности электродов в используемых ТЭ лежит чаще всего в пределах 0,1–1 м², толщина элементов – 0,5–5 мм.

2.1.3. Характеристики ТЭ. К основным характеристикам ТЭ относятся напряжение, мощность, ресурс и КПД.

Напряжение ТЭ отличается от ЭДС, рассчитываемой по уравнениям (1.19)–(1.30), на значения поляризации ΔE_3 и омических потерь $\Delta U_{ом}$ – см. (1.44).

Омическое падение напряжения $\Delta U_{ом}$ в основном определяется сопротивлением ионного проводника $r_{ом} = l_{эл}/(\sigma S_r)$:

$$\Delta U_{ом} = I r_{ом} = J_r l_{эл} / \sigma, \quad (2.1)$$

где $l_{эл}$ – толщина ионного проводника. Как следует из (2.1), (1.92) и (1.95), $\Delta U_{ом}$ можно снизить, уменьшая плотность тока J_r и расстояние между электродами $l_{эл}$, а также увеличивая удельную электрическую проводимость σ , т.е. повышая температуру, применяя ионные проводники с высокой подвижностью ионов и с их оптимальной концентрацией. Поляризация элемента равна сумме анодной ΔE_A и катодной ΔE_K поляризаций, которые в свою очередь складываются из химической ΔE_x , электрохимической $\Delta E_{эx}$ и диффузионной ΔE_d поляризаций:

$$U = E_3 - J_r l_{эл} / \sigma - \Delta E_K - \Delta E_A = E - J_r l_{эл} / \sigma - (\Delta E_x + \Delta E_{эx} + \Delta E_d)_K - (\Delta E_x + \Delta E_{эx} + \Delta E_d)_A. \quad (2.2)$$

Из гл. 1 следует, что электрохимическую и химическую поляризации можно уменьшить применением электрокатализаторов, развитием поверхности электродов, повышением температуры и увеличением концентрации (давления) реагентов. Диффузионную поляризацию можно снизить путем принудительной конвекции реагентов и электролита, увеличением концентрации (давления) реагентов и до некоторой степени – повышением температуры.

Поляризацию электродов также можно снизить, а напряжение ТЭ повысить применением пористых электродов оптималь-

ной структуры и до некоторой степени – увеличением их толщины [см. (1.88)].

Омическое падение напряжения и поляризация возрастают, а напряжение ТЭ падает с увеличением тока. Графическое изображение зависимости напряжения ТЭ от тока или плотности тока получило название вольт-амперной характеристики (рис. 2.1). Кривую можно условно разбить на три участка. На участке АБ наблюдается относительно резкое изменение напряжения ТЭ, обусловленное электрохимической поляризацией электродов. На участке БВ напряжение изменяется по закону, близкому к линейному. Снижение напряжения ТЭ на этом участке обусловлено как омическими, так и поляризационными потерями. На участке ВГ наблюдается резкое уменьшение напряжения, плотность тока приближается к предельному значению. Падение напряжения на этом участке обусловлено диффузионной или химической поляризацией одного или обоих электродов. Аналитическая зависимость между напряжением и плотностью тока или током имеет очень сложный нелинейный характер, особенно при использовании пористых электродов. Лишь при высоких омических потерях напряжения эта зависимость приближается к линейной. Можно линеаризовать вольт-амперные характеристики, если учесть, что в области рабочих плотностей тока (участок БВ на рис. 2.1) кривая близка к линейной и эффективное сопротивление на этом участке r_l равно

$$r_l = \Delta U_l / \Delta I_l, \quad (2.3)$$

где ΔU_l и ΔI_l – изменения напряжения и тока на линейном участке вольт-амперной характеристики.

Тогда вольт-амперную характеристику можно описать уравнением

$$\begin{aligned} U &= U_{0л} - I r_l = \\ &= U_{0л} - J_r S_r r_l, \end{aligned} \quad (2.4)$$

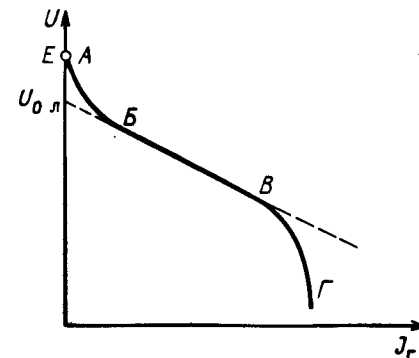


Рис. 2.1. Вольт-амперная характеристика ТЭ

где $U_{0л}$ – экстраполированное на ось ординат значение напряжения.

Мощность ТЭ равна

$$N = UI = U J_r S_r. \quad (2.5)$$

Все факторы, повышающие напряжение, увеличивают и мощность ТЭ. Так как напряжение уменьшается с увеличением тока, то в соответствии с (2.5) зависимость мощности от тока проходит через максимум. Для линейной зависимости (2.4) максимальная мощность ТЭ равна

$$N_m = U_{0л}^2 / 4 r_{л}. \quad (2.6)$$

Для сравнения различных ТЭ пользуются параметром плотности мощности N_s ,

$$N_s = N/S_r = U J_r. \quad (2.7)$$

Эффективный КПД ТЭ определяется отношением работы, полученной в ТЭ, к количеству подведенной к нему энергии. Соответственно термический КПД ТЭ равен

$$\eta_{ф,т} = n F U \eta_{Fв} / -\Delta H, \quad (2.8)$$

где ΔH – энтальпия токообразующей реакции ТЭ; $\eta_{Fв}$ – фарадеевский КПД восстановителя, равный отношению количества электричества q_p , реально полученному в ТЭ от моля восстановителя, к теоретическому количеству электричества $q_T = nF$,

$$\eta_F = q_p / q_T. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) справедливо для случая, если окислителем служит кислород воздуха. При использовании других окислителей необходимо учитывать η_F окислителя. Уменьшение фарадеевского КПД ниже единицы может быть обусловлено побочными химическими реакциями и потерями реагентов из-за неполного их окисления, продувки ТЭ и т.д.

Эксергетический КПД ТЭ равен

$$\eta_{фe} = n F U \eta_F / (e_{ок} + e_{в}). \quad (2.10)$$

Из (2.8) и (2.10) следует, что все факторы, повышающие напряжение, увеличивают КПД ТЭ. Эффективный КПД ТЭ возрастает с уменьшением потерь реагента из-за неполного окисления, побочных реакций и других причин. С увеличением тока эффективный КПД ТЭ, как правило, уменьшается. И лишь для случая, когда фарадеевский КПД возрастает с увеличением плотности тока, кривая зависимости $\eta_{ф}$ от тока проходит через максимум.

Ресурсом называется время работы ТЭ в заданных пределах характеристик (обычно – напряжения при определенных плотностях тока). Ресурс определяется темпом изменения характеристик, обычно $\Delta U / \Delta t$. Ухудшение характеристик ТЭ обусловлено снижением активности катализатора (§ 1.4), изменением структуры электродов, ухудшением проводимости электролита из-за изменения его состава и других причин.

Учитывая, что ресурс ТЭ уменьшается с увеличением плотности тока, целесообразно ввести понятие удельного ресурса $\tau_y, A \cdot ч/м^2$,

$$\tau_y = \tau J_r, \quad (2.11)$$

где τ – ресурс, ч.

На ресурс оказывают влияние природа электрода и реакции, чистота реагентов и электролита, температура и плотность тока и другие факторы. Обработка собственных и опубликованных экспериментальных данных [11; 12; 27, с. 210–217; 66, с. 203; 67; 68; 86, с. 1221–1228] показывает, что для многих ТЭ зависимость между ресурсом электродов и ТЭ и плотностью тока J_r и температурой T можно выразить уравнениями:

$$\lg \tau = \lg \tau'_0 - b'_t \lg J_r, \quad (2.12a)$$

$$\lg \tau = \lg \tau'_0 + b''_t / T, \quad (2.12b)$$

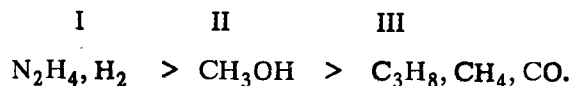
где $\tau'_0 = \tau$ при $J_r = 1 A/м^2$; b'_t – константа, для многих электродов равная 0,7–1,5, для некоторых элементов 1–2; b''_t – константа.

2.1.4. Реагенты для ТЭ. К восстановителям и окислителям ТЭ предъявляются многие требования: наличие электрохимической активности, возможности их подвода в ТЭ и вывода продуктов реакции из ТЭ, невысокой цены и др.

Количественной мерой окислительно-восстановительной способности вещества является его электродный потенциал. В соответствии с уравнением (1.41) ЭДС ТЭ растет с увеличением

восстановительной способности восстановителя (т.е. при сдвиге потенциалов в направлении отрицательных значений) и окислительной способности окислителя (т.е. при возрастании электродного потенциала). Как видно из табл. 2.1, потенциалы восстановителей для ТЭ относительно мало отличаются друг от друга. В то же время теоретические удельные расходы в ТЭ с кислородными электродами изменяются в широких пределах (примерно на порядок). Приведенные в табл. 2.1 восстановители и продукты их окисления находятся либо в газообразном, либо в жидком состоянии, поэтому легко могут быть подведены к ТЭ, а продукты реакции – выведены из ТЭ (ТЭ с кислородными электродами). Исключение составляют уголь и другие твердые виды природного топлива, подвод которых в ТЭ, и особенно распределение по многим ТЭ, представляют собой очень сложные технические задачи. Природные виды твердого топлива содержат большое количество примесей и по этой причине также не могут подаваться непосредственно в ТЭ. Кроме того, электрохимическое окисление углерода при обычной температуре практически не происходит. Все эти обстоятельства не позволяют использовать уголь и другие твердые виды природного топлива непосредственно в ТЭ. Их применение в ЭЭУ возможно лишь после предварительной переработки в реагенты, удобные для использования в ТЭ.

По электрохимической активности восстановители, приведенные в табл. 2.1, можно разделить на три группы



Гидразин и водород окисляются с технически приемлемой скоростью в низкотемпературных ТЭ, причем электроды ТЭ с щелочными растворами могут и не содержать платиновых металлов [7, 30]. Для окисления водорода в среднетемпературных ТЭ с фосфорнокислым электролитом применяются электроды, содержащие очень малые количества платины, примерно 2,5 г/м² или 1,6–1,8 г/кВт.

Метанол также окисляется в низкотемпературных ТЭ, но на электродах, содержащих относительно большие количества платины, т.е. 10–50 г/м² (40–100 г/кВт) в щелочных растворах и 50–100 г/м² (100–200 г/кВт) в кислотных растворах [7].

Углеводороды удается окислить лишь в среднетемпературных ТЭ при расходе платины 100 г/м² и выше (300 г/кВт и вы-

Таблица 2.1. Стандартные электродные потенциалы и теоретические удельные расходы восстановителей при 298 К

Вещество	Реакция	Стандартный потенциал	Теоретический расход, г/(кВт·ч)
Гидразин	$N_2H_4 - 4e^- = N_2 + 4H^+$	-0,33	191,3
Оксид углерода	$CO + H_2O - 2e^- = CO_2 + 2H^+$	-0,10	392,8
Водород	$H_2 - 2e^- = 2H^+$	0,00	30,3
Метанол	$CH_3OH + H_2O - 6e^- = CO_2 + 6H^+$	+0,02	164,5
Пропан	$C_3H_8 + 6H_2O - 20e^- = 3CO_2 + 20H^+$	+0,145	75,7
Метан	$CH_4 + 2H_2O - 8e^- = CO_2 + 8H^+$	+0,17	70,4
Углерод	$C + 2H_2O - 4e^- = CO_2 + 4H^+$	+0,21	109,7

ше [7]. Оксид углерода окисляется в высокотемпературных ТЭ.

Вследствие высокого расхода платины прямое электроокисление метанола и углеводородов в ТЭ в настоящее время экономически нецелесообразно. Таким образом, на разработанных в настоящее время электрокатализаторах в низко- и среднетемпературных ТЭ возможно использование лишь гидразина и водорода. Однако вследствие высокой стоимости топлива гидразиновые ТЭ могут применяться лишь для специальных целей [30]. Поэтому восстановителем в ТЭ в основном служит водород. В случае применения природных видов топлива их подвергают предварительной обработке с целью получения водорода.

В качестве окислителя ТЭ нашли применение кислород воздуха, чистый кислород и пероксид водорода. Из-за высокой стоимости пероксида водорода ТЭ с этим окислителем могут применяться лишь для специальных целей. Стоимость чистого кислорода также относительно высока и составляет 2 коп/(кВт·ч) [12], поэтому он может применяться в автономных ЭЭУ для космоса, транспорта и специальных целей [7, 12]. Окислителем в ТЭ для ЭЭУ обычно служит кислород воздуха.

2.2. КИСЛОРОДНО (ВОЗДУШНО)-ВОДОРОДНЫЕ ТЭ. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ

2.2.1. Термодинамика ТЭ. Токообразующими реакциями в ТЭ могут быть:



Значение ЭДС элемента можно рассчитать по уравнениям:

$$E_9 = E_9^0 + \left(\frac{2,3 RT}{4 F} \right) \lg (\bar{P}_{\text{H}_2}^2 \bar{P}_{\text{O}_2} / a_{\text{H}_2\text{O}}^2), \quad (2.15)$$

$$E_9 = E_9^0 + \left(\frac{2,3 RT}{4 F} \right) \lg (\bar{P}_{\text{H}_2}^2 \bar{P}_{\text{O}_2} / \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (2.16)$$

Значения стандартной ЭДС приведены в табл. 2.2. Как видно из табл. 2.2, ЭДС ТЭ падает при увеличении температуры. Из уравнений (2.15) и (2.16) видно, что ЭДС растет с увеличением давления водорода и кислорода, особенно при высоких температурах:

$$(\partial E_9 / \partial \lg P_{\text{O}_2})_{298} = 0,0145 \text{ В};$$

$$(\partial E_9 / \partial \lg P_{\text{O}_2})_{1300} = 0,0645 \text{ В};$$

$$(\partial E_9 / \partial \lg P_{\text{H}_2})_{298} = 0,029 \text{ В};$$

$$(\partial E_9 / \partial \lg P_{\text{H}_2})_{1300} = 0,129 \text{ В}.$$

С увеличением концентрации щелочи, и соответственно, снижением $a_{\text{H}_2\text{O}}$, ЭДС элемента увеличивается, особенно при повышенных температурах. Так, ЭДС элемента в растворе 10 М КОН при $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 101,3 \text{ кПа}$ и 473 К будет равна $1,25 \text{ В}$.

2.2.2. Электролиты ТЭ. В низко- и среднетемпературных ТЭ электролитами служат растворы щелочей или кислот. Из гидроксидов щелочных металлов выбран КОН из-за высокой электрической проводимости σ (см. рис. 1.5). Как следует из рис. 1.5, при определенных концентрациях $\sigma = \sigma_{\text{max}}$. Например, $\sigma_{\text{max}298} = 58 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $C_{\text{КОН}} = 6,09 \text{ моль/л}$. С увеличением темпера-

Таблица 2.2. Термодинамические параметры кислородно-водородного ТЭ: ЭДС (E_9^0), термонеutralная ЭДС ($E_9^0 \text{H}$), стандартная энтальпия реакции ΔH^0 и $Q_T = -T \Delta S$

Реакция	Параметры	Температура, К					
		298	400	500	700	900	1300
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$E_9^0, \text{В}$	1,23	1,14	1,05	—	—	—
	$E_9^0 \text{H}, \text{В}$	1,48	1,47	1,46	—	—	—
	$Q_T, \text{кДж/моль}$	48,6	62,9	81,1	—	—	—
$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$	$E_9^0, \text{В}$	1,19	1,16	1,14	1,08	1,00	0,92
	$E_9^0 \text{H}, \text{В}$	1,25	1,26	1,26	1,27	1,28	1,29
	$\Delta H^0, \text{кДж/моль}$	-241,8	-243,0	-244,0	-245,8	-247,4	-250,0
	$Q_T, \text{кДж/моль}$	13,1	18,9	24,7	36,8	49,1	73,2

туры несколько возрастает концентрация КОН, при которой $\sigma = \sigma_{\text{max}}$. Например, $\sigma_{\text{max}353} = 137 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при $C_{\text{КОН}} = 7,6 \text{ моль/л}$ [69].

Температурный коэффициент Δ_0 (1.94) зависит от температуры и концентрации КОН. Зависимость температурного коэффициента от массовой доли КОН (в области 25–50%) близка к линейной. Например, при температурах 283–293 К Δ_0 растет от 0,023 до 0,030 с увеличением массовой доли КОН от 30 до 50% [54], а при температурах 323–353 К – от 0,014 до 0,018 при увеличении массовой доли КОН от 27,5 до 40% [69].

Выбор концентрации раствора КОН определяется требованием не только максимальной электрической проводимости, но физической и химической устойчивости электролита. Массовая доля КОН используемых в ТЭ растворов лежит в пределах 30–50% при температурах ниже 100°C и равна 85% при температуре 200°C и выше [7, 12]. При температуре 200°C даже высококонцентрированные растворы КОН обладают высокой электрической проводимостью. Так, σ_{473} раствора с массовой долей КОН 75% равна $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [70].

Для повышения устойчивости электролита, снижения его коррозионной активности, уменьшения расстояния между

электродами и удобства работы вместо свободного применяют матричный электролит. В качестве материала матрицы при температурах ниже 80–90°C используется хризотилковый асбест. Толщина мембраны 0,3–1,9 мм, пористость 50–80%, размеры пор 12–20 мкм [9, 11]. Коэффициент ослабления переноса ϵ лежит в пределах 0,08–0,25 и возрастает с увеличением температуры и уменьшением концентрации щелочи. При температурах, близких к комнатным, асбестовые мембраны устойчивы в течение 10 лет [69], однако с увеличением температуры, особенно выше 350 К, устойчивость асбеста ухудшается, в основном из-за растворения силикатов.

При растворении силикатов не только ухудшаются свойства мембран, но и могут отравляться катализаторы электродов. Поэтому для ТЭ, работающих при температурах выше 350 К, предложены более устойчивые материалы: титанат бария, гексатитанат калия ($K_2Ti_6O_{13}$) и др.

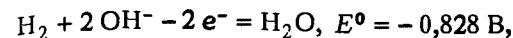
У щелочных электролитов имеется существенный недостаток – взаимодействие с CO_2 , приводящее к карбонизации щелочи [см. (1.96)]. Поэтому, в случае применения водорода, содержащего примесь CO_2 , электролитом в ТЭ служит раствор кислоты. Первоначально для этой цели применялся раствор H_2SO_4 . Однако при температурах выше 373 К серная кислота, особенно в ее концентрированных растворах, неустойчива, поэтому в ТЭ, работающих при температурах выше 373 К, применяют растворы H_3PO_4 .

Максимальная электрическая проводимость H_3PO_4 при 291 К лежит в области массовых долей H_3PO_4 , равных 40–50%. Но для снижения летучести H_2O при температурах 460–480 К применяют растворы с массовыми долями H_3PO_4 , равными 85–98%. Такой раствор обеспечивает работу ТЭ в режиме саморегулирования. С ростом концентрации H_3PO_4 в указанных растворах резко падает давление паров воды над раствором. Это позволяет применять матричные электролиты, которые не пересушиваются при избыточных продувках, что облегчает регулирование работы ТЭ, упрощает конструкции ТЭ и ЭХГ [11]. Электрическая проводимость высококонцентрированных растворов H_3PO_4 при 298 К невелика, но возрастает с увеличением температуры. Так, для раствора с массовой долей H_3PO_4 85% $\sigma_{298} = 7,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а $\sigma_{423} = 56 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [70].

Предложены также другие электролиты для среднетемпературных ТЭ, например CF_3SO_3H , в котором скорость окисления водорода выше, чем в растворе H_3PO_4 , однако этот электролит

устойчив лишь до 420 К. Более устойчивой является тетрафторэтандисульфоновая кислота $(CF_3SO_3H)_2$ [73].

2.2.3. Электроокисление водорода. Суммарная реакция электроокисления водорода в щелочи может быть представлена уравнением (1.5)



а в кислоте – уравнением



Суммарные реакции (1.5) и (2.17) протекают через несколько последовательных стадий:

растворение водорода в растворе;
диффузия водорода в зону реакции;
адсорбция водорода на катализаторе



электроокисление адсорбированного водорода



отвод продуктов реакции от электрода.

Растворимость водорода возрастает с увеличением давления. В интервале давлений, при котором работают ТЭ, зависимость растворимости от давления водорода P_{H_2} подчиняется уравнению Генри .

$$C_{H_2} = K_r P_{H_2}, \quad (2.20)$$

где K_r – постоянная Генри; C_{H_2} – растворимость газа.

С увеличением температуры растворимость водорода в воде несколько уменьшается. Так, при $P_{H_2} = 101,3 \text{ кПа}$ и при 273 К она равна 0,96 моль/м³, при 298 К – 0,78 моль/м³ в интервале температур 325–373 К – 0,71 моль/м³ [74]. В растворах электролитов растворимость газов ниже, чем в воде, и уменьшается с увеличением концентрации электролита по закономерности,

описываемой уравнением Сеченова,

$$\lg C_r = \lg C_{r0} - K_C C_{эл}, \quad (2.21)$$

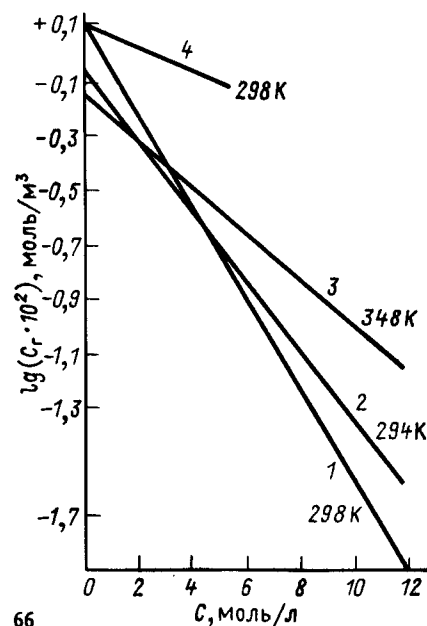
где C_r и C_{r0} – растворимость газа в растворе и в чистом растворителе соответственно; $C_{эл}$ – молярная концентрация электролита; K_C – константа Сеченова.

Например, для водорода в растворе КОН K_C , (моль/л) $^{-1}$, равна 0,121; 0,10 и 0,083 при температурах 294; 318 и 348 К соответственно [75].

На рис. 2.2. приведены данные, рассчитанные по уравнению (2.21) и на основании данных [74, 75].

Коэффициент диффузии водорода D_{H_2} возрастает с увеличением температуры и уменьшением концентрации электролита. В растворе с массовой долей КОН, равной 30%, $D_{H_2} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 298 К и $6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 363 К [12]. В растворе 1 М H_2SO_4 при 296 К $D_{H_2} = 3,83 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Принимая толщину диффузионного слоя равной $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, получим значение предельной плотности внешнего диффузионного тока водорода в растворе с массовой долей КОН, равной 30%,

$$J_{д 298} = 0,5 \text{ А/м}^2 \text{ и } J_{д 363} = 1,9 \text{ А/м}^2.$$



Скорость стадии (2.18) возрастает, а стадий (2.19а) и (2.19б) уменьшается с увеличением энергии адсорбции водорода на катализаторе, поэтому существуют оптимальные значения энергии адсорбции, при которых скорость ионизации водорода максимальна. Высокая скорость ионизации водорода не наблюдается на металлах платиновой группы, никеле, золоте.

Значения логарифмов плотностей тока обмена J_0 и коэф-

Рис. 2.2. Зависимость растворимости кислорода (1,4) и водорода (2,3) от концентрации КОН (1–3) и H_2SO_4 (4) при парциальных давлениях газов 101,3 кПа

фициентов наклона поляризационных кривых b [см. (1.66)] приведены в табл. 2.3.

Как видно из табл. 2.3, плотности тока обмена на этих металлах достаточно высоки и соизмеримы с плотностями диффузионных токов. Поэтому в качестве катализаторов реакции окисления водорода используются платина и палладий и их сплавы в кислотных растворах, а также никель, платина, палладий и их сплавы в щелочных растворах.

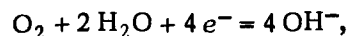
Предложен также карбид вольфрама WC (см. [66, с. 180; 78, с. 202, 276; 79, с. 121]), имеющий высокую активность и селективность по отношению к реакции окисления водорода в серной кислоте. Однако скорость этой реакции на WC в фосфорной кислоте значительно ниже.

Таблица 2.3. Кинетические константы реакции ионизации водорода при $P_{H_2} = 101,3 \text{ кПа}$

Электрод	Раствор	T, К	J_0 , А/м ²	b , мВ	Литература
Pt	0,5 М H_2SO_4	298	3–10	30–32	[28, с. 108]
	0,1 М NaOH	298	4,0	105	
	1,0 М NaOH	298	2,4	70	
Rh	0,5 М H_2SO_4	298	0,4	38	То же
	0,1 М NaOH	298	1,0	120	
Pd	0,5 М H_2SO_4	298	15	100	" "
	0,1 М КОН	298	2,5	105	
Au	0,5 М H_2SO_4	298	0,07	105	" "
	0,1 М NaOH	298	0,013	105	
Ni	0,1–1,0 М NaOH	308	0,01	25	" "
	7 М КОН	368	0,4–0,5	–	
Ni скелетный	0,1 М КОН	293	0,005	–	[78, с. 274]
			0,03		
WC	0,5 H_2SO_4	298	0,0004	30, 120	[79, т. 2, с. 121]
WC	0,5 М H_2SO_4	333	$4 \cdot 10^{-4}$	33,66	[44]

Носителями катализаторов, токоотводами, а иногда механическим скелетом водородных электродов обычно служат никель и углеродистые материалы в щелочных растворах, углеродистые материалы – в кислотных растворах.

2.2.4. Электровосстановление кислорода. Суммарная реакция электровосстановления кислорода в щелочи может быть представлена уравнением (1.6)



в кислоте – уравнением



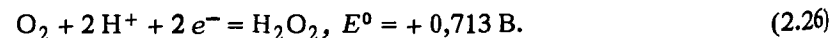
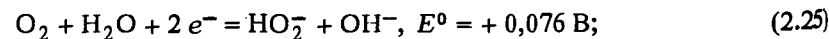
Равновесный потенциал реакций (1.6) и (2.22) при 298 К описывается соответствующими уравнениями:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + (RT/4F) \ln (\bar{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / a_{\text{OH}^-}^4), \quad (2.23)$$

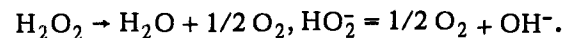
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 + (RT/4F) \ln (\bar{P}_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4 / a_{\text{H}_2\text{O}}^2). \quad (2.24)$$

Однако стационарный потенциал кислородного электрода обычно на 0,1–0,4 В сдвигается в сторону отрицательного потенциала, рассчитанного по (2.23) и (2.24). Лишь в очень чистых растворах на предварительно окисленной платине и некоторых других электродах удается воспроизвести равновесный потенциал. Необратимость процесса на большинстве электродов обусловлена восстановлением кислорода до пероксида водорода, окислением катализатора и примесей и другими причинами.

Восстановление кислорода до пероксида водорода описывается уравнениями:



Образующиеся H_2O_2 и ионы HO_2^- либо подвергаются дальнейшему восстановлению: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow 3 \text{OH}^-$, либо разлагаются с выделением кислорода

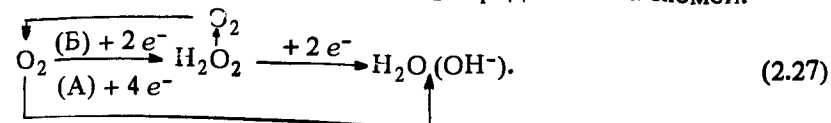


Таким образом, кислород может восстанавливаться по двум параллельным реакциям:

А – по четырехэлектронной реакции до H_2O или ионов OH^- (1.6) и (2.2);

Б – по двухэлектронной реакции до H_2O_2 или HO_2^- (2.25) и (2.26).

Обобщенная реакция может быть представлена схемой:



Реакция по каждому пути идет через несколько стадий, включая:

- растворение кислорода в растворе;
- диффузию в зону реакции;
- электрохимические и химические стадии;
- отвод продуктов реакции.

Растворимость кислорода подчиняется уравнениям Генри (2.20) и Сеченова (2.21). Как видно из рис. 2.2, коэффициент Сеченова в случае раствора кислоты значительно меньше, чем в случае раствора щелочи. С увеличением температуры растворимость кислорода в воде и растворах уменьшается. Так, при $P_{\text{O}_2} = 101,3 \text{ кПа}$ растворимость кислорода в воде, моль/ м^3 , равна 2,18 при 273 К; 1,26 при 298 К и 0,76 при 373 К [74], а в растворе 6,9 М КОН равна 0,06 при 298 К и 0,055 при 373 К [78].

Коэффициент диффузии кислорода, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, при $P_{\text{O}_2} = 101,3 \text{ кПа}$: в растворе 0,05 Н H_2SO_4 при 293 К равен $1,93 \cdot 10^{-9}$, в растворе 6,9 М КОН – $5,2 \cdot 10^{-10}$ при 298 К, $1,68 \cdot 10^{-9}$ при 353 К и $2,6 \cdot 10^{-9}$ при 373 К.

Принимая толщину диффузионного слоя равной $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, можно оценить значение предельного диффузионного тока кислорода в растворе. Оценки показывают, что в растворе 6,9 М КОН она равна: $J_{\text{д}298} = 0,25 \text{ А/м}^2$ и $J_{\text{д}373} = 1,1 \text{ А/м}^2$. Кинетика и механизм электрохимических и химических стадий электровосстановления кислорода очень сложны [28]. Рассмотрение их выходит за пределы задач этой книги.

Укажем лишь, что если энергия адсорбции кислорода на катализаторах недостаточна, чтобы разорвать химическую связь в молекуле кислорода, то процесс идет через образование пероксида водорода (2.25), (2.26). По такому механизму реакции

идут, например, на углеродистых материалах и золоте. Если энергия адсорбции кислорода достаточна, чтобы разорвать связь в молекуле кислорода, то параллельно с реакциями (2.25) и (2.26) идут четырехэлектронные реакции (2.6) и (2.22) восстановления кислорода до воды или гидроксид-иона. По этому механизму, например, реагирует кислород на платиновых металлах, термообработанных порфиринах металлов.

Как видно из табл. 2.3 и 2.4, плотности тока обмена восстановления кислорода значительно ниже плотностей тока обмена ионизации водорода и предельных диффузионных плотностей тока кислорода. Поэтому выбор активного катализатора кислородного электрода для ТЭ исключительно важен. Катализаторами кислородных электродов в щелочных растворах служат платина и палладий, их сплавы и серебро, а также активированный уголь. Каталитическую активность угля можно повысить введением оксидов некоторых металлов, например шпинелей NiCo_2O_4 , CoAl_2O_4 , MnCo_2O_4 [10, с. 161; 35, с. 131, 144, 145]. При температурах 200°C и выше активен литированный оксид никеля [7]. Катализаторами кислородного электрода в кислотных электролитах служат платина и ее сплавы и активированный уголь. Предложены также органические катализаторы – фталоцианины и порфирины кобальта и железа, нанесенные на углеродистую основу [10, с. 161; 11; 47; 66, с.60]. С помощью термообработки удалось значительно повысить их стабильность [11, 47]. Воздушные электроды, содержащие термически обработанные органические комплексы, устойчиво работали при плотности тока 300 А/м² свыше 3000 ч ($9 \cdot 10^5$ А · ч/м²) – [78, с. 157].

Таблица 2.4. Плотности тока обмена реакции электровосстановления кислорода на металлах при 298 К [5; 175, с. 273]

Металл	Раствор	J_0 , А/м ²	Металл	Раствор	J_0 , А/м ²
Pt	1 М H ₂ SO ₄	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Pd	1 М H ₂ SO ₄	$4 \cdot 10^{-5}$
	0,05 М H ₂ SO ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	Au	1 М H ₂ SO ₄	$5 \cdot 10^{-6}$
Rh	1 М H ₂ SO ₄	$1 \cdot 10^{-5}$	Ag	1 М КОН	$8 \cdot 10^{-5}$
	1 М КОН	$3 \cdot 10^{-7} + 3 \cdot 10^{-8}$	Jr	1 М КОН	$1 \cdot 10^{-7}$
La _{0,5} MnO ₃	1 М КОН	$9 \cdot 10^{-2}$	MnO ₂	1 М КОН	$2 \cdot 10^{-3}$

Носителями, токоотводами и механическим скелетом электродов обычно служат углеродистые материалы, а в щелочных электролитах – также никель.

2.3. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

На первом этапе разработки кислородно-водородных ТЭ основное внимание уделялось ТЭ с щелочным электролитом. Над созданием ТЭ с щелочным электропитом работало несколько десятков лабораторий в различных странах мира. Такой интерес к ТЭ с щелочным электролитом был обусловлен несколькими причинами:

некоторыми достоинствами этих ТЭ: высокой электрической проводимостью электролита, возможностью применения неплатиновых катализаторов, широким выбором конструкционных материалов и др.;

основными областями применения, которыми на первом этапе развития ТЭ была в основном космическая и военная техника, позволяющая использовать чистые кислород и водород.

Разрабатываемые ТЭ с щелочным электролитом можно подразделить на низкотемпературные ($T \leq 100^\circ\text{C}$) и среднетемпературные ($T = 150 + 260^\circ\text{C}$), а также со свободным и матричным электролитом.

2.3.1. Среднетемпературные ТЭ. Английский ученый Бэкон [70] предложил ТЭ, работающий при температуре 200–300°C и давлении 2,0–4,5 МПа, со свободным раствором электролита с массовой долей КОН 37–50%. В ТЭ использовались двухслойные металлокерамические пористые электроды толщиной 1,8 мм и площадью поверхности 0,037 м². Материалом анода был карбонильный никель, катода – окисленный никель с добавками оксида лития. Элементы характеризуются пологой вольт-амперной кривой (кривая 1 на рис. 2.3). Ресурс элемента составлял несколько сотен часов. Фирма "Пратт Энд Уитни" (США) [84] применила в ТЭ электроды Бэкона, но в качестве электролита использовала раствор с массовой долей КОН 75–85%. Благодаря этому удалось снизить давление до 0,2 МПа. Элементы работали при температурах 200–260°C. Вольт-амперные характеристики были близки к характеристикам Бэкона, но ресурс элемента увеличился до 2500 ч ($2,5 \text{ МА} \cdot \text{ч/м}^2$). Ухудшение его характеристик, в основном, вызывалось коррозией кислородных

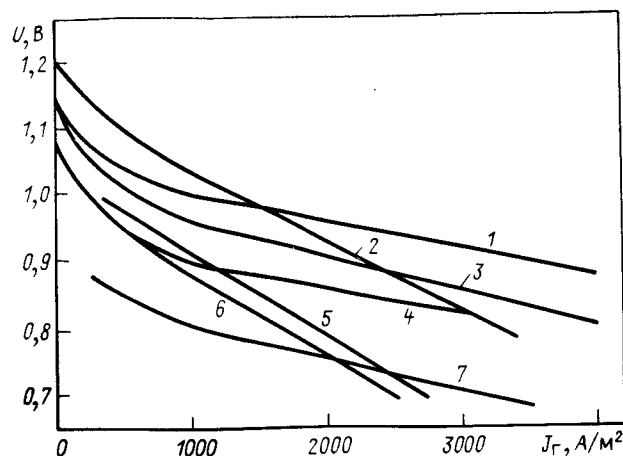


Рис. 2.3. Вольт-амперные характеристики ТЭ:

1 — Бэкона; 2 — фирмы ЮТК (США) с матричным щелочным электролитом; 3 — фирмы "Аллис Чалмерс" (США) с матричным щелочным электролитом; 4 — фирмы "Юнион Карбайд" (США) со свободным щелочным электролитом; 5 — высокотемпературного с твердым электролитом; 6 — со щелочным электролитом фирмы "Сименс" (ФРГ); 7 — среднетемпературного с фосфорнокислым электролитом

электродов. Благодаря высокой температуре, отвод воды упрощается, она удаляется циркулирующим через анодную камеру водородом. Характеристики элемента приведены в табл. 2.5 (поз. 1).

2.3.2. Низкотемпературные элементы со свободным электролитом. Ученые Э. Юсти и А. Винзель (ФРГ) предложили использовать в ТЭ пористые никелевые электроды со скелетным никелевым катализатором на аноде и серебряным — на катоде [21]. Электроды содержали 1,2 кг/м² карбонильного никеля, 5,6 кг/м² никеля Ренея на аноде и 3,1 кг/м² серебра на катоде (электролитом служил раствор 6 М КОН). Напряжение элемента — 0,85 В при плотности тока 500 А/м² и 35°C, а также при 2000 А/м² и 85°C. Максимальная плотность мощности 1,5 кВт/м².

Фирма "Сименс" (ФРГ) усовершенствовала никелевые катализаторы путем их окисления на воздухе или в Н₂О₂ и восстановления в водороде при 300°C, а также введения добавок молибдена или титана [66, с. 203]. В качестве запорного в них служит слой асбеста. Содержание катализатора было снижено до 0,5 кг/м² как на аноде, так и на катоде. Толщина электродов 0,75–1,0 мм, элемента — 3,5 мм. Вольт-амперные кривые элемен-

та значительно лучше кривой элемента Юсти (кривая 6 на рис. 2.3). Элементы аналогичной конструкции, но с несколько более высоким содержанием катализаторов проработали в ЭХГ мощностью 25 Вт более четырех лет (33 600 ч) при температуре наружного воздуха (рабочая температура в элементе не опускалась ниже 25°C). Характеристики ТЭ приведены в табл. 2.5 (поз. 2). На базе этих ТЭ фирма создала коммерческую установку мощностью 7 кВт [86, т. 3, с. 1201–1220]. Элементы со скелетными никелевыми катализаторами на аноде и серебряными (0,1 кг/м²) на катоде, работающие при температуре 80°C при плотности мощности 800 Вт/м² (ресурс 8000 ч), разработаны в Швеции [150, с. 26].

Под руководством К. Кордеша в фирме "Юнион Карбайд" были созданы эффективные многослойные электроды [29] (рис. 2.4). Основу электрода составлял обращенный к раствору электролита гидрофильный (запорный) слой никеля, армированный Ni-сеткой. Затем следовал слой, состоящий из угля и тефлона, соотношение которых, а соответственно и гидрофобные свойства, изменялись по толщине этого слоя. Со стороны газа электрод имел гидрофобный слой активированного угля с добавлением Pt (10 г/м²) на водородном электроде и шпинелей (например, CoO x Al₂O₃) на катоде. Толщина электродов 0,5–0,7 мм, площадь 0,0225–0,105 м² (в том числе площадь рабочей поверхности 0,018–0,084 м²). Характеристики элемента приведены на рис. 2.3 (кривая 4) и в табл. 2.5 (поз. 3). При температуре 65°C, напряжении 0,8–0,85 В элемент обеспечивал плотность тока 1000 А/м² при использовании воздуха. Отвод тепла и воды из элемента осуществлялся за счет циркуляции водорода, кислорода и раствора электролита. Ресурс работы элемента свыше 8000 ч при работе на кислороде и свыше 5000 ч при работе на воздухе.

В 80-х годах под руководством Кордеша в Университете Грац (Австрия) и Институте водородных систем (Канада) проводилось совершенствование ТЭ с угольными электродами [86, т. 3, с. 1201–1220, 1223–1242; 175]. Вместо униполярных в ТЭ применяются биполярные электроды (рис. 2.5). Это позволяет сократить расход никеля на токоотводы или полностью отказаться от него, применив в качестве основы токоотвода графитовую ткань или смесь графита и полипропилена. Электроды состоят из нескольких слоев: высокопористого гидрофобного (уголь — 65, тефлон — 35 масс. долей в %), подложки из графита или никеля

Таблица 2.5. Характери

Пози- ция	Реагент	Электролит и его массовая доля, %	T, °C	P _{из} , МПа	Анод
1	O ₂ - H ₂	КОН, 75-85	200-260	0,1-0,5	Ni двухслойный
2	O ₂ - H ₂	КОН, 25-30	60	0,1	Ni + Ni Реней (0,5 кг/м ²) с ас- бестовым слоем
3	O ₂ - H ₂	КОН, 30-50	65	0,02-0,06	Гидрофильный Ni Гидрофобизиро- ванный уголь и Pt (10 г/м ²)
4	O ₂ - H ₂	КОН (в асбес- те), 25-35	90	0,2	Ni пористый и Pt-Pd-катали- затор
5	O ₂ - H ₂	КОН (в поли- мерной матри- це), 35	80-100	0,2	Ni-сетка и Pt-Pd-катали- затор
6	O ₂ ² - H ₂	H ₂ SO ₄ , 36	70-90	0,02	Уголь и WC
7	O ₂ ² - H ₂ ²	H ₃ PO ₄ (в мат- рице), 98	180-200	0,34	Уголь и Pt (2,5 г/м ²)
8	O ₂ ⁴ - H ₂ , CO ³	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , 650		1	Пористый Ni
9	O ₂ ² - H ₂ , CO ³	(ZrO ₂) _{0,9} x x (Y ₂ O ₃) _{0,1}	1000	0,5	Ni стабилизи- рованный ZrO ₂

*¹Относится к объему электрохимической группы: анода, катода и электролита.*²Относится к кислороду воздуха.*³Продукты переработки природных топлив.*⁴Воздух с добавлением CO₂.

СТИКИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Катод	J _T , кА/м ²	U, В	N _V ¹ , кВт/м ²	Ресурс		Литера- тура
				τ, ч	J _T τ, МА · ч/м ²	
Литированный оксид Ni	0,25-2	1,0-0,8	-	2500	2,5	[7, 84]
Ni + Ag Реней (0,5 кг/м ²) с ас- бестовым слоем	0,80-2	0,89-0,75	250	5000	4	[66, с. 203]
Гидрофильный Ni Гидрофобизирован- ный уголь и шпин- дельный катали- затор	1 0,5* ²	0,85 0,8* ²	270 -	8000 5000* ²	8 2,5* ²	[11] [29, 42]
Ni пористый и Ag-катализатор	2,5 1,35* ²	0,9 0,83* ²	500	5000	5	[7; 11; 88, с. 35]
Ni-сетка и Pt-Au-катализатор	1-3	0,95-0,9	500	10000	10	[90, с. 390]
Уголь и Pt	1	0,5	-	10000	10	[42; 67, с. 99]
Уголь и Pt (0,5 г/м ²)	2,5-2,7	0,65-0,72	-	50000	80	[68, 94-97]
Литированный оксид Ni	1,6	0,75-0,65	-	10000	16	[62, с. 211; 134; 150]
Оксиды Co и Pt	2	0,8	-	5000	10	[105, с. 431]

раствор 7-9 М КОН, температура 65°C. Схема ТЭ с биполярными электродами приведена на рис. 2.6.

2.3.3. Элементы с матричным электролитом. В качестве электролита в ТЭ фирмы "Аллис Чалмерс" использовался асбест толщиной 0,25 мм [7; 11; 88, с. 35-39]. Это позволило применить

(газовая сторона) и активного слоя (тефлон - 10-15 масс. долей в %, остальное - уголь и катализаторы). Катализаторами служат: анода - Rh/Pd (0,5 г/м²), катода - либо оксиды (перовскиты или шпинели - кобальтовые или марганцевые), либо платина (5 г/м²). Толщина электродов 0,1-0,2 мм. Электролитом служит

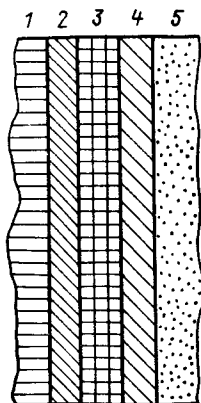


Рис. 2.4. Схема электрода фирмы "Юнион Карбайд":

1 — раствор; 2 — гидрофильный никелевый слой, армированный сеткой; 3 — слой активированного угля; 4 — угольный слой с переменной гидрофобностью; 5 — газ

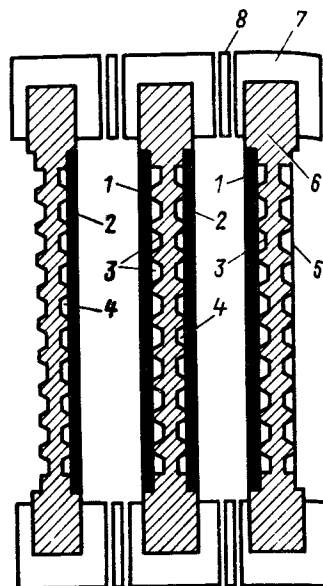


Рис. 2.5. Схема биполярных электродов Кордеша [86, с. 1233–1242]:

1 — анод; 2 — катод; 3 — водород; 4 — кислород; 5 — токоотвод; 6 — токоотводящая биполярная пластина; 7 — рамка для распределения газа и электролита; 8 — резиновая прокладка

однослойные никелевые электроды толщиной 0,5–0,75 мм с пористостью 85%, активированные Pt-Pd-катализатором на аноде и Ag — на катоде. Электроды с двух сторон прижимались к асбесту, пропитанному раствором КОН с массовой долей 30–35%. Вода удалялась с помощью водотранспортных асбестовых и никелевых пористых пластин, расположенных за камерой водородного электрода (рис. 2.7). Вольт-амперная характеристика элемента весьма высокая (см. рис. 2.3, кривая 3). При плотности 2500 А/м² напряжение элемента было равно 0,90 В. При использовании воздуха элемент работал при плотности тока 1350 А/м² и напряжении 0,83 В. Ресурс элемента при плотности тока 1 кА/м² ($U = 0,97$ В) превышает 5000 ч. Характеристики элемента приведены в табл. 2.5 (поз. 4).

Для повышения ресурса ТЭ фирма "Юнайтед технолоджи Ко" (ЮТК, США) заменила асбестовую мембрану на мембрану из специального полимера толщиной 0,5 мм [90, с. 390–395; 155]. Катализаторы из сплавов: платина-золото на катоде (100 г/м²) и платина-палладий на аноде (30 г/м²) наносились на никеле-

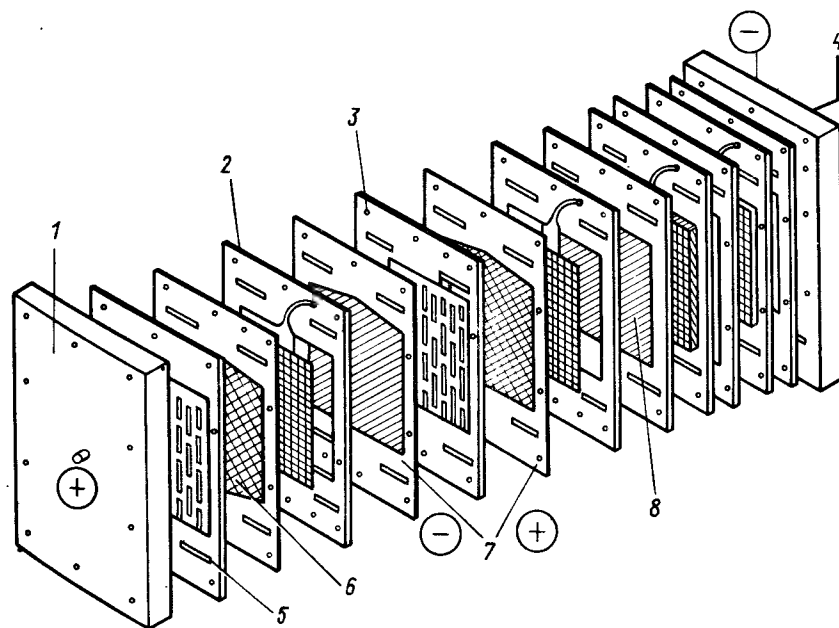


Рис. 2.6. Схема батареи ТЭ с биполярными электродами [86, с. 1233–1242]:

1 — концевая плата; 2 — электролитная рамка; 3 — биполярная пластина; 4 — выход электролита; 5 — концевая биполярная пластина; 6 — коллекторная сторона электрода; 7 — биполярный ТЭ; 8 — угольная сторона электрода

вую сетку, имеющую толщину 0,25 мм. Площадь поверхности электродов 0,047 м². К аноду прилегает пористая никелевая пластина, имеющая систему узких и широких пор. Узкие поры заполнены раствором электролита, через широкие поры водород поступает к аноду. Магниево-разделительные панели примыкают к катоду и аноду и служат для подвода реагентов, прокачки теплоносителя и токоотводами. Схема ТЭ приведена на рис. 2.8, характеристика ТЭ — на рис. 2.3 (кривая 2) и в табл. 2.5 (поз. 5).

В 80-х годах фирма "Интернейшенел Фюел Селл" (на базе ЮТК и японской фирмы "Тосиба") провела дальнейшее совершенствование ТЭ [170, с. 155–158]. Полимерная матрица была заменена на матрицу из титаната калия со связующим из бутилового каучука, Pt-Pd-катализатор заменен на Pt-катализатор на угольном носителе. При плотности тока 2,8 кА/м² и температуре 60°C скорость деградации напряжения шестиеlementного модуля не превышала 2 мкВ/ч в течение 1800 ч.

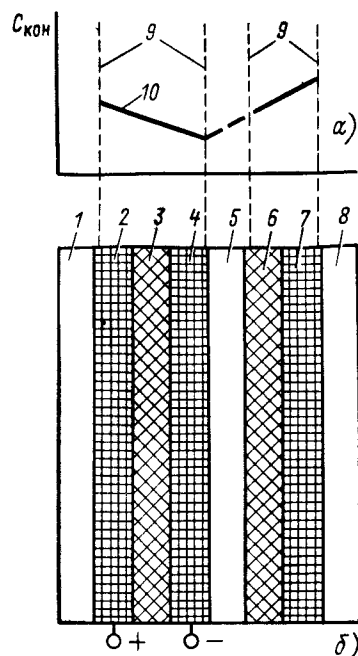


Рис. 2.7. Схема элемента с асбестовой мембраной (б) и распределение концентрации (а):

1 — O_2 -камера; 2 — O_2 -электрод; 3 — асбестовая мембрана-электролит; 4 — H_2 -электрод; 5 — H_2 -камера; 6 — водотранспортная асбестовая мембрана; 7 — пористая никелевая пластина; 8 — H_2O -камера; 9 — граница жидкость-пар; 10 — распределение концентрации КОН

2.3.4. Анализ состояния развития ТЭ с щелочным электролитом. Кроме рассмотренных ТЭ были разработаны еще другие их модификации. Однако в настоящей книге рассмотрены ТЭ, на основании которых созданы ЭХГ, прошедшие длительные испытания. Наибольшие успехи в разработке ТЭ достигнуты в шестидесятых годах. За 10 лет плотность мощности ТЭ ($J_r U$) возросла в

5–10 раз, ресурс — в 5–10 раз, толщина элементов снизилась в 2–3 раза, а расход катализаторов — в 2–10 раз. К концу 60-х — началу 70-х годов была достигнута рабочая удельная мощность на единицу площади поверхности и объема электрохимической группы 0,4–1 кВт/м² и 100–500 кВт/м³, ресурс 5000–10 000 ч. Показана возможность длительной работы (более 10 000 ч) электродов без драгоценных металлов или с применением платины <10 г/м² или серебра (на катоде) <0,5 кг/м². Однако ТЭ с щелочным электролитом долговременно могут работать лишь при использовании чистых водорода и кислорода, что существенно сокращает области их применения. Эти ТЭ могут найти применение в установках, в которых генерируются чистые кислород и водород, например при аккумулировании энергии солнца, ветра, в пиковых энергоустановках. Однако необходимо удешевить эти ТЭ и увеличить их ресурс. Одним из путей снижения их стоимости является исключение использования драгоценных металлов. Анодным катализатором может быть легированный скелетный никель, катодным могут быть шпинели, перовскиты, термообработанные металлоорганические комплексы. При этом необ-

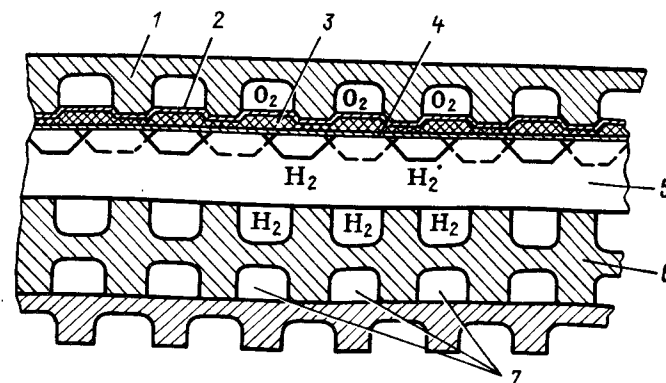


Рис. 2.8. Схема ТЭ фирмы ЮТК:

1 — панель кислородной камеры; 2 — катод; 3 — матрица; 4 — анод; 5 — пористая никелевая пластина; 6 — панель водородной камеры; 7 — каналы для теплоносителя

ходимо увеличить напряжение элементов с этими катализаторами до 0,95–1 В при $J_r \geq 1$ кА/м², обеспечить удельную мощность электрохимических групп $N_S \geq 1$ кВт/м², $N_V = 500$ кВт/м³, увеличить ресурс до $10 \cdot 10^4$ ч. С учетом научного задела, опыта работы 60-х годов, можно полагать, что достижение таких показателей возможно, но для этого потребуются 5–10 лет интенсивной работы ученых и инженеров.

2.4. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С КИСЛОТНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

2.4.1. Топливные элементы с ионнообменными мембранами (ИОМ). С целью уменьшения толщины и упрощения ТЭ и всего ЭХГ фирмой "Дженерал Электрик" (США [90, с. 390–395; 27, с. 210–217] и в СССР [12] были разработаны ТЭ с ИОМ. В первых ТЭ использовалась катионообменная (с проводимостью по ионам водорода) гетерогенная мембрана на основе сульфированного полистирола. Элемент состоял из ИОМ, на которую наносились катализаторы (платина и палладий). К мембране прижимались токосъемники — платинированные, платиновые или титановые сетки. Вода отводилась от кислородного электрода с помощью фитилей. Элемент работал при температуре 38°C и обеспечивал плотность тока 320 А/м² при напряжении 0,8 В и 700 А/м² при напряжении 0,7 В. На основе этих ТЭ были созданы ЭХГ мощностью 0,6–1 кВт, которые обеспечивали энергией космический корабль "Джемини". Однако ресурс первых ТЭ

был невелик (1000–2000 ч) из-за нестабильности мембраны, особенно при повышенных температурах. Фирмой "Дюпон" была разработана более стабильная ИОМ "Нафион" (см. § 1.6), на базе которой были созданы усовершенствованные ТЭ [27, с. 210–217; 90, с. 390–395], рабочая температура увеличилась до 82°C. Имеются сообщения об испытаниях ТЭ даже при температурах выше 100°C [9, 12]. Элемент состоит из ИОМ, к которой с двух сторон прижимаются золоченные сетки с платиновым катализатором (40–240 г/м² на катоде и 20–220 г/м² на аноде). Плотность тока при длительной работе 1,1–1,3 кА/м², кратковременной – 2,8–3,0 кА/м². Ресурс ТЭ более 34 000 ч. На базе ТЭ с ИОМ разработаны ЭХГ космического назначения мощностью 2–5 кВт, с удельной мощностью до 130 Вт/кг и КПД 50–70%.

В СССР на базе ИОМ МФ-4СК [38] создано несколько вариантов ТЭ [12]. На ИОМ наносится платиновая чернь (10 г/м²), к мембране прижимаются гидрофобизированные угольные электроды с массовой долей фторопласта 20%, толщиной 0,7–1 мм. В катоды дополнительно вводится платина (40 г/м²). Напряжение ТЭ при температуре 85°C, давлении 0,3 МПа и плотности тока 0,5–1,0 кА/м² составляет 0,8–0,7 В. На основе этих ТЭ были разработаны, испытаны кислородно-водородные ЭЭУ мощностью 35 Вт и 1 кВт, а также воздушно-водородные портативные ЭЭУ мощностью 20 Вт.

Следует, однако, отметить, что из-за высокой стоимости ИОМ и больших расходов платины стоимость ТЭ относительно высока. Оценки показывают, что только стоимость основных материалов ТЭ превышает 1000 руб/кВт. Поэтому ТЭ с ИОМ пока могут найти применение лишь для специальных целей.

2.4.2. ТЭ с сернокислым электролитом. В ТЭ с кислотным электролитом можно использовать воздух и продукты конверсии природного топлива без очистки от диоксида углерода. Поэтому давно велись исследования ТЭ с сернокислыми электролитами, так как H₂SO₄ доступна, а ее растворы имеют высокую электрическую проводимость и устойчивость. Наибольших успехов добилась фирма "Телефункен" (ФРГ), создавшая электроды на основе карбида вольфрама [42; 66, с. 183; 67; 90]. Карбид вольфрама получают при взаимодействии оксида вольфрама с монооксидом углерода при температуре 700–800°C. Гидрофобизированные электроды, состоящие из карбида вольфрама, угля и тефлона, обеспечивают при температуре 70–90°C плотность тока 1 кА/м² при поляризации 100 мВ. Воздушно-

водородные ТЭ с сернокислым электролитом (массовая доля H₂SO₄ – 36%), с гидрофобизированными электродами и катализаторами из карбида вольфрама на аноде из платины на катоде имели при температуре 70–90° плотность тока 1 кА/м² при напряжении 0,5 В. Ресурс ТЭ превышал 10 000 ч. На базе этих ТЭ создана воздушно-метанольная ЭЭУ мощностью 1–2 кВт, в которой метанол подвергается конверсии, а продукты конверсии подаются в ТЭ. К недостаткам рассмотренного ТЭ следует отнести потребность в платине на катоде и невысокий КПД (примерно 30%). Соответственно КПД энергоустановки будет соизмерим с КПД двигателей внутреннего сгорания. В перспективе Pt может быть заменена на другие катализаторы, например термообработанные органические комплексы, а КПД можно увеличить при уменьшении плотности тока, улучшении конструкции ТЭ, увеличении температуры.

2.4.3. Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом (ТЭФКЭ). При повышении температуры ТЭ до 150–200°C обеспечивается решение нескольких задач. Увеличивается скорость процессов на электродах и КПД ТЭ, уменьшается и количество катализаторов и их чувствительность к ядам, облегчаются процессы отвода воды и тепла из ТЭ и др. Однако при температуре выше 100–120°C концентрированные растворы H₂SO₄ недостаточно устойчивы, поэтому электролитом в среднетемпературных ТЭ служат концентрированные (95–98%) растворы фосфорной кислоты H₃PO₄ [68; 94–97]. Рабочая температура в первых вариантах ТЭ с фосфорнокислым электролитом (ТЭФКЭ) составляла 180–200°C. Разработка ТЭФКЭ ведется в США (фирмы ЮТК, "Энгельгард", "Вестингауз"), Японии, Италии, Бразилии. Основные работы выполнены фирмой ЮТК. Электродом в ТЭ служат графитизированные угольные пластины с площадью поверхности 0,33 м², с платиновым катализатором. Электролит (массовая доля H₃PO₄ 98%) заключен в матрицу из карбида кремния и тефлона. Схема элемента приведена на рис. 2.9.

За 10 лет НИР и ОКР удалось снизить содержание платины в 20 раз и к 1980 г. довести до 2,5 г/м² на аноде и 5 г/м² на катоде. Платиновый катализатор находится в высокодисперсном состоянии ($S_m \geq 80$ м²/г). Плотность мощности за 10 лет НИР и ОКР была увеличена в 5 раз и в 1980 г. составляла 1,5–2 кВт/м², ресурс увеличен в 20 раз и в 1980 г. составил 40 000 ч. Характеристики элементов, полученные в 1980 г., приведены на рис. 2.3 (кривая 7) и в табл. 2.5 (поз. 7). Стоимость катализаторов пока

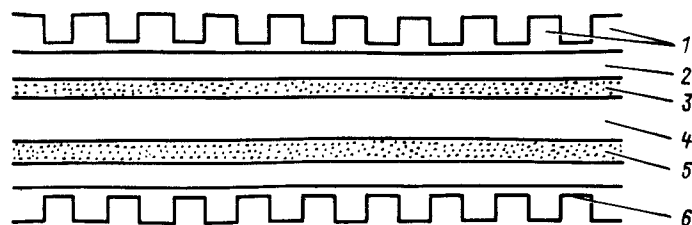


Рис. 2.9. Схема ТЭ с фосфорнокислым электролитом:

1 — подвод и распределение газа; 2 и 6 — токоотводы; 3 и 5 — пористые каталитические слои; 4 — матричный электролит

высока — 40–70 долл/кВт (цены 1981 г.), поэтому предложено использовать сплав Pt-Pd, что позволит снизить стоимость катализатора примерно в 1,5 раза [95, с. 1149]. Рассматривается также возможность применения сплавов Pt-V, Pt-Zr, Pt-Ta [96]. Каталитическая активность сплава Pt-V оказалась выше активности Pt [97, с. 127–130]. Кроме того, эти катализаторы обладают высокой химической устойчивостью. Их применение позволит повысить рабочую температуру ТЭ до 210°C, давление до 0,8 МПа, что приведет к улучшению параметров ТЭ. Предложен смешанный металлоорганический и платиновый катализатор, который оказался активнее и дешевле платиновых катализаторов [170, с. 168–170]. Кроме того, ведется поиск новых носителей катализаторов. В качестве последних рекомендуются угольные материалы, графитизируемые при температурах до 2800°C, а также карбиды кремния и титана [97, с. 1–5]. Ведется поиск новых, более устойчивых материалов межэлементных теплообменников, предназначенных для отвода тепла из ТЭ.

Следует отметить, что аноды ТЭФКЭ весьма чувствительны к присутствию CO в газах. Потери напряжения ТЭ возрастают пропорционально логарифму отношений концентрации CO/H₂, что указывает на вытеснение молекулами CO адсорбированных на платине атомов водорода [61]. При изменении отношения концентраций CO/H₂ от 0 до 0,025 плотность тока обмена на электродах, содержащих 3 г/1 м² Pt, при температуре 190°C снижалась с 3,09 до 1,42 кА/м². В связи с этим необходима глубокая очистка газов, подаваемых в ТЭ, от CO.

Анализируя ход разработок и состояния исследований ТЭФКЭ, можно высказать прогноз улучшения характеристик ТЭ: плотности мощности в 1,5–3 раза за счет повышения давления и температуры, некоторого увеличения ресурса (за счет

применения более стойких катализаторов и носителей) и снижения удельной стоимости ТЭ в 1,5–2 раза.

Следует также отметить, что при расчете амортизационных отчислений необходимо учитывать возможность регенерации части платины из блоков ТЭ, отслуживших свой ресурс.

2.5. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для ускорения электрохимических реакций и уменьшения влияния каталитических ядов (CO, соединений серы и др.) на электроды повышают температуру ТЭ до 800–1300 К. В этих ТЭ используют расплавленные или твердые электролиты. Наряду с окислением водорода, термодинамика которого рассмотрена в § 2.2, в высокотемпературных ТЭ могут быть окислены оксид углерода CO и метан CH₄, поэтому целесообразно рассмотреть термодинамику этих реакций.

2.5.1. Термодинамика окисления CO и CH₄. Токообразующая реакция в ТЭ с данными реагентами описывается уравнениями:



Значение ЭДС элементов можно рассчитать по уравнениям:

$$E_s = E_s^0 + (2,3 RT/4 F) \lg (\bar{P}_{\text{O}_2} \bar{P}_{\text{CO}}^2 / \bar{P}_{\text{CO}_2}^2), \quad (2.30)$$

$$E_s = E_s^0 + (2,3 RT/8 F) \lg (\bar{P}_{\text{O}_2}^2 \bar{P}_{\text{CH}_4} / \bar{P}_{\text{CO}_2} \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}}^2). \quad (2.31)$$

Результаты расчета стандартной ЭДС (и другие параметры) приведены в табл. 2.6.

Как видно, для реакции окисления метана характерна независимость ЭДС от температуры, а для реакции окисления оксида углерода свойственны уменьшение ЭДС и увеличение тепловыделения с увеличением температуры. Влияние давления CO и кислорода на ЭДС аналогично влиянию давления водорода и кислорода в водородно-кислородном ТЭ, в то же время влияние давления метана на ЭДС сравнительно невелико, $(\partial E_s / \partial \lg P_{\text{CH}_4})_{298} = 7,3 \text{ мВ}$.

Таблица 2.6. Термодинамические характеристики ТЭ для реакции (2.29) и (2.28): ЭДС (E_0^0), термонеutralная ЭДС (E_{NH}^0), стандартная энтальпия ΔH^0 и $Q_T = -T\Delta S$

Реакция	Параметры	Температура, К			
		298	700	900	1300
$CO + 1/2 O_2 = CO_2$	E_0^0 , В	1,33	1,15	1,06	0,88
	E_{NH}^0 , В	1,47	1,47	1,47	1,46
	ΔH^0 , кДж/моль*	-283	-283,7	-284,2	-281,5
	Q_T , кДж/моль	-25,6	-61,6	-79,8	-112,2
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O_r$	E_0^0 , В	1,03	1,03	1,03	1,04
	E_{NH}^0 , В	1,04	1,03	1,03	1,04
	ΔH^0 , кДж/моль	-803	-801,5	-800,9	-804
	Q_T , кДж/моль	-1,85	-0,3	+0,3	+0,3

2.5.2. Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (ТЭРКЭ). Разработки ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом ведутся в США (фирма ЮТК, Институт газовой технологии и др.), Японии (фирмы "Фудзи Электрик", "Тосиба", "Мацусита Электрик" и др.), СССР, Италии и других странах.

Электролиты ТЭ. Устойчивыми электролитами в ТЭ, работающих на углеродсодержащем топливе, являются карбонаты щелочных металлов. Для снижения температуры плавления применяются смеси карбонатов: $LiCO_3 + Na_2CO_3$; $Li_2CO_3 + K_2CO_3$ или $Li_2CO_3 + K_2CO_3 + Na_2CO_3$ [7]. Электрическая проводимость расплавленных карбонатов достаточно высока и лежит в пределах $200-500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [9, 42]. Для уменьшения скорости испарения электролита вместо тройной смеси карбонатов в последние годы используют смесь $Li_2CO_3 - Na_2CO_3$ при массовой доле $Na_2CO_3 - 48\%$ и более [97, с. 211].

Для уменьшения испарения электролита и его коррозионной активности обычно применяют либо матричный, либо пастообразный электролит. Материалами матрицы или загустителя служат MgO , $LiAlO_2$ ($5-15 \text{ м}^2/\text{г}$) или $SrTiO_3$ [7, 98]. Например, предложен электролит с составом в массовых долях: $LiAlO_2 - 40\%$ и карбонатов $Li_2CO_3 - K_2CO_3$ (молярные доли 0,62/0,38) -

60% [97, с. 161-164]. Эффективная электрическая проводимость $0,873 \text{ К}$ матричных и пастообразных электролитов меньше, чем у свободных расплавов. Например, для пасты с составом в массовых долях: $MgO - 60\%$, $LiNaCO_3 - 40\%$ она составляет $50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{хм}^{-1}$ [70]. Кроме того, возникает переходное омическое сопротивление на границе между электродами и матрицей. Применение керамических матриц также усложняет эксплуатацию ТЭ, так как при быстрых изменениях температур (термических ударах) матрицы могут растрескиваться.

На ранних стадиях матрицы изготавливались методом горячего и холодного прессования. Позднее был предложен метод горячей прокатки [170, с. 181-182], каландрирования или холодной прокатки пульпы с органическими волокнами [170, с. 187-190]. Метод холодной прокатки обеспечивает получение гибких матриц.

Аноды. На анодах ТЭ протекают реакции:



Кроме того, возможны побочные химические реакции, например:



Продукт реакции (2.34) (сажа) отравляет катализатор, забивает трубки и т.д., поэтому необходимы специальные меры для предотвращения этой реакции, в том числе добавление водяного пара в смесь анодных газов. Водяной пар вызывает протекание реакции сдвига



Так как скорость окисления водорода выше, чем скорость окисления CO , то анодный процесс интенсифицируется.

Не рекомендуется значительное повышение давления, так как при этом резко возрастает скорость реакций (2.34) и (2.35).

В качестве материала анодов ТЭ обычно используется пористый никель [7], для повышения ресурса его стабилизируют хромом (массовая доля 10%) [99, с. 211] и медью [97, с. 6-10].

Ведется также разработка анодов, на которых происходит внутренняя конверсия метана



с последующей реакцией сдвига (2.36).

Предложены и испытаны пористые аноды с составом в массовых долях: $\gamma\text{-LiAlO}_2$ – 16% и Ni – 84 %. На электродах, содержащих 1 кг/м² никеля, наблюдались полная конверсия метана и его окисление при плотности тока 1,5 кА/м² [97, с. 32].

Катоды. На катодах ТЭ протекает реакция



Как видно, к кислороду воздуха нужно добавлять диоксид углерода, который может быть выделен из продуктов анодной реакции или реакций дожигания этих продуктов. Обычно используют смеси с объемными долями: воздух 75% и CO₂ – 25% [97, с. 6].

Материалами катодов служат литированный оксид никеля, манганиты, например Li₂MnO₂, легированный магнием, ферриты, например LiFeO₃, легированные марганцем [97, с. 6–10; 98; 99, с. 211, 1537–1541], предложены титанаты, например La₂TiO₃, SrTiO₃. Особенно перспективным считается LiFeO₃ с добавкой MnO₂ [170, с. 159–164].

Элементы. Схема элемента Института газовой технологии (США) [62; 99, с. 211; 134; 150, доклад 25; 101, с. 703] приведена на рис. 2.10. Кроме анода, катода, матричного электролита элемент имеет токоотводы, сепараторы газов и уплотнения. Толщина элемента около 5 мм. Характеристики элемента с электродами, имеющими площадь поверхности 94 см², приведены в табл. 2.5 (поз. 8).

Элементы могли работать на газах, содержащих высокую молярную долю CO (10% и более). Однако при переходе от продуктов конверсии метана и нефти к продуктам газификации угля или частичного окисления нефти напряжение элемента при плотности тока 2 кА/м² и температуре 650°C снижалось на 40–75 мВ [150, доклад 25]. Элементы были очень чувствительны к примесям H₂S и COS. Содержание серы в топливе не должно превышать 10 частей на миллион [62]. Ресурс элемента 10 000 ч, темп падения напряжения 0,1 мВ/ч [99, с. 211]. Ресурс ТЭ возрастает с уменьшением температуры в соответствии с

уравнением (2.126). Например, при 893 К ресурс ТЭ равен 4000 ч, а при 873 К – 10 000 ч [86, с. 1222–1228]. Элементы фирмы "Фудзи" [170, с. 187–190] имели к 1986 г. электроды с площадью поверхности 200 см². В модуле мощностью 820 Вт плотность тока составляла 1,5 кА/м² и напряжение отдельного элемента 0,756 В. Готовится технология промышленного производства ТЭ с площадью электродов в элементе более 0,2 м².

Оценки, проведенные в 1980 г., показывают, что стоимость материалов ТЭ, долл/кВт, составляет LiAlO₂ – 14,4, анод (толщина 0,76 мм, пористость 70%) Ni + Cr – 17,1, нержавеющая сталь примерно 16 [101, с. 703], т.е. с учетом стоимости катода стоимость материалов ТЭ составляла 65 долл/кВт. Имеется перспектива снижения стоимости материалов ТЭ до 30 долл/кВт.

Характеристики элементов непрерывно улучшаются. Так, за 15 лет плотность тока возросла в 4 раза (рис. 2.11), а плотность мощности в 6 раз.

Анализ хода разработок, накопленного опыта и научного задела позволяет прогнозировать, что к началу 90-х годов плотность мощности ТЭ достигнет 1,2–1,5 кВт/м², ресурс – более 40 000 ч при темпе падения напряжения около 4 мВ/ч и менее.

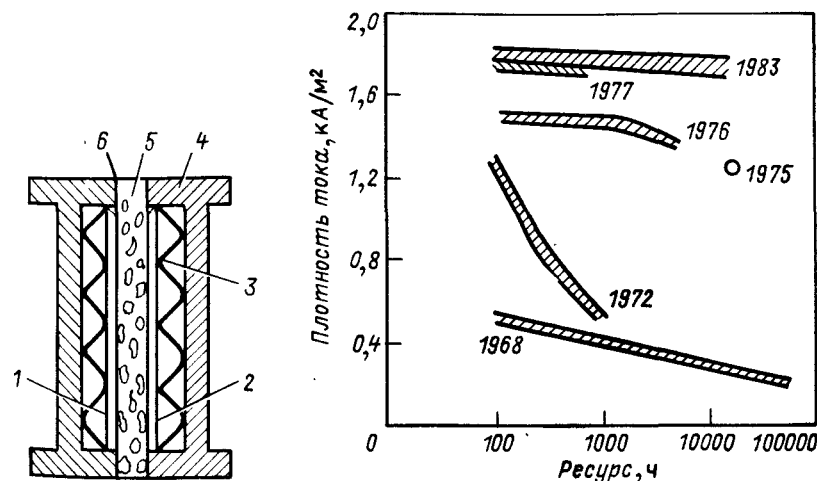


Рис. 2.10. Схема ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом:

1 – катод; 2 – анод; 3 – токоотвод и пружина для электродов; 4 – газораспределение; 5 – матричный электролит; 6 – уплотнение

Рис. 2.11. Улучшение характеристик ТЭ РКЭ по годам [134]

К основным проблемам, которые предстоит решать, относятся: уменьшение потерь электролита, снижение скорости коррозии анода, повышение стойкости к термическим ударам.

2.5.3. *Топливные элементы с твердым оксидным электролитом (ТЭТОЭ).* Элементы с расплавленными карбонатными электролитами требуют введения CO_2 в воздух, подаваемый на катод ТЭ, расплавленные соли коррозионно-активны и не очень устойчивы. Этих недостатков лишены ТЭ с твердым оксидным электролитом (ТЭТОЭ). Кроме того, последние менее чувствительны к соединениям серы, чем ТЭРКЭ, более компактны. Разработка ТЭТОЭ ведется в США (фирма "Вестингауз" и др.), Японии, СССР (Институт Электрохимии Уральского отделения АН СССР), Франции и в других странах.

Электролиты ТЭ. Приемлемыми значениями электрической проводимости при температуре 1000 К обладают оксиды циркония и иттрия $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ($\sigma_{1273} = 10 \div 14 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и оксиды циркония и скандия $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ($\sigma_{1273} = 34 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) [9]. Однако оксиды скандия значительно дороже оксидов иттрия. По этой же причине не используются электролиты, содержащие оксиды иттербия и неодима. Обычно применяются электролиты толщиной 0,3–0,5 мм, однако имеются сообщения об использовании электролита толщиной 150 мкм [97, с. 165–168].

Аноды. На аноде протекают реакции:



Кроме того, возможны побочные реакции, например (2.34) и (2.37). Анодами служат пористый никель, кобальт, медь или сплавы никеля с кобальтом [35; 66; 97; 102]. Для повышения устойчивости никель и его сплавы стабилизируют диоксидом циркония [97, с. 11–14; 105, с. 431–437; 106]. Толщина электродов обычно 100–200 мкм.

Как показали наши исследования, поляризационное сопротивление электрода при использовании СО примерно в 4 раза выше, чем при использовании H_2 .

Катоды. На катоде ТЭ идет восстановление кислорода:



В качестве катодов ТЭ нашли применение оксидные полупроводниковые соединения [9; 66; с. 288–290; 105, с. 439–442]; кобальтиты $(\text{LaCoO}_3, \text{PrCoO}_3)$, манганиты $(\text{LaMnO}_3, \text{CaMnO}_3)$, хромиты $(\text{LaCrO}_3, \text{PrCrO}_3)$; кобальтиты, манганиты и хромиты нескольких металлов, например $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, где $0 < x < 1$; оксиды индия и олова и др. Эти соединения при температуре 1000°C имеют приемлемую электрическую проводимость, например проводимость $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ составляет более $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [42]. Предложены также смешанные оксиды лантана, стронция, церия, марганца, кобальта и других металлов [40]. Толщина катодов обычно 150–200 мкм. Процесс на активных катализаторах кислородного электрода лимитируется, в основном, диффузией.

Материалы коммутации элементов. Выбор материала для коммутации элементов осложняется разностью значений коэффициентов расширения материалов, а также изменением характера газовой среды при переходе от анода к катоду и другими причинами. Для коммутации ТЭ предложены смешанные хромиты, диоксид титана, жаростойкие металлические сплавы [35].

Элементы. Многие фирмы разрабатывают элементы трубчатой конструкции, впервые предложенной фирмой "Вестингауз". В качестве основы ТЭ служит пористая труба из Al_2O_3 или ZrO_2 , стабилизированного оксидом кальция. На рис. 2.12 приведена схема одного из вариантов ТЭ.

Так, фирма "Вестингауз" использует керамическую трубу диаметром 0,01 м, толщиной стенки 10^{-3} м и длиной 0,25 м. Газопламенным методом наносят на трубу катод из LaMnO_3 , затем

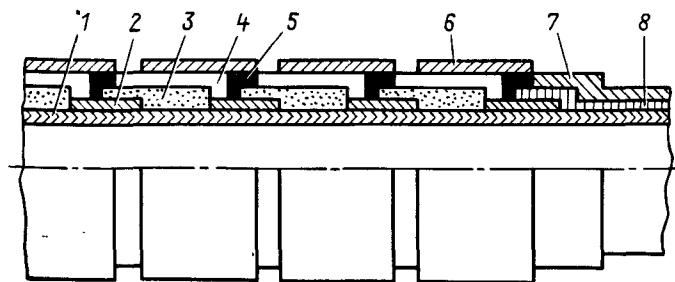


Рис. 2.12. Схема ТЭ с твердооксидным электролитом:

1 – опорная труба (Al_2O_3); 2 – тонкий слой Al_2O_3 ; 3 – топливный электрод; 4 – электролит; 5 – межэлектродная коммутация; 6 – воздушный электрод; 7 – оксид алюминия; 8 – Ni–Al

слой твердого электролита и анод из пористого никеля или кобальта, стабилизированных ZrO_2 [106].

Межэлементное соединение обеспечивается электропроводной керамикой $LaCrO_3$. В другом элементе [105, с. 431–437] вместо $LaMnO_3$ на катоде использовался $PtCoO_3$ (20–50 г/м²). Вольт-амперная кривая элемента имеет линейный характер (рис. 2.3, кривая 5). Характеристики ТЭ приведены в табл. 2.5 (поз. 9). Ресурс батареи из семи элементов, работающих на воздухе в смеси газов: H_2 , CO , CO_2 и H_2O , составил 5000 ч, плотность мощности достигала 2,4 кВт/м².

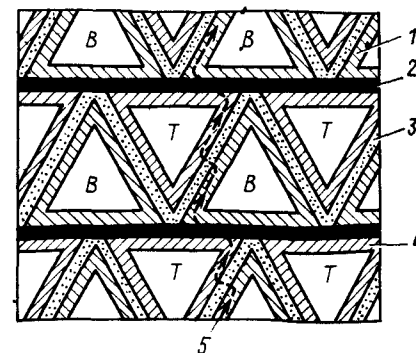
В Электротехнической лаборатории (Япония) также разрабатываются ТЭ трубчатой конструкции [105; 136, с. 827–831]. В качестве основы служит труба из Al_2O_3 пористостью 20%, длиной 0,7 м, диаметром 0,048 м, с толщиной стенки 4 мм. На трубу методом газопламенного напыления наносится слой топливного электрода из никеля или оксида никеля толщиной 0,08 мм, плазмопламенным напылением – слой электролита (ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08} толщиной 0,25 мм, газопламенным методом – слой катода из $LaCoO_3$ толщиной 0,19 мм. Коммутационный слой состоит из сплава NiAl (массовая доля никеля 4,5%, алюминия 95,5%) или из смеси сплава NiAl (массовая доля 65%) и ZrO_2 , стабилизированного CaO (массовая доля 35%), и наносится плазменным напылением. Удельное сопротивление, Ом · м, слоев составляло: 0,2 – катодного и 0,015 – анодного. При температуре 1000 °С была достигнута плотность мощности 3 кВт/м² при использовании кислорода и водорода.

В институте Электрохимии Уральского отделения АН СССР [35, т. 2, с. 177–179] разработаны ТЭ с пористыми металлическими анодами, с катодами на основе смешанных оксидов и электролитом на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. При температуре 850 °С получена удельная мощность до 1,5 кВт/м² при работе на водороде и конвертированном природном газе. Испытаны батареи ТЭ мощностью 200 Вт и 1 кВт.

В Аргоннской национальной лаборатории (США) [45, с. 1634; 97, с. 74–77] предложен новый, более компактный, ТЭ – монолитный. Основой ТЭ служит лента твердого электролита, согнутая зигзагообразно, на одну сторону ленты наносится материал катода (манганит лантана), на другую – материал анода (кермет системы никель – диоксид циркония) (рис. 2.13). Газовые камеры разъединяются, а катод с анодом разных элементов элект-

Рис. 2.13. Схема ТЭ ТОЭ плотноупакованной конструкции:

1 – воздушный электрод; 2 – межэлементное соединение; 3 – электролит; 4 – топливный электрод; 5 – путь электрон-ион; В – воздух; Т – топливо



рически соединяются с помощью металлических пластин. Толщины катода, твердого электролита и анода составляют 0,025–0,1 мм. Благодаря малой толщине твердого электролита

существенно снижаются омические потери в ТЭ. Удельная активная площадь поверхности электродов, отнесенная к единице объема элемента, весьма велика, до 1000 м²/м³. Поэтому удельная плотность мощности на единицу объема ТЭ может быть на два порядка выше, чем у ТЭ традиционной трубчатой конструкции. Возможность создания таких ТЭ определяется в первую очередь разработкой технологии получения керамических лент сложной формы. На первом этапе использовались методы литья и экструзии. Изготовлен и испытан в течение 250 ч двухэлементный модуль с площадью поверхности электродов 9 см².

Как следует из рассмотренного выше, решены некоторые проблемы ТЭТОЭ; созданы электроды без платиновых катализаторов, найдены материалы межэлементных соединений, испытаны элементы с ресурсом 5000 ч и выше. Однако предстоит еще большая работа по снижению стоимости ТЭ, улучшению его характеристик, особенно повышению ресурса (примерно на порядок). При интенсивной работе на это потребуется не менее пяти лет.

2.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ (ЭХГ)

Устройство ЭХГ зависит от его значения, типа ТЭ и вида топлива. Однако любой ЭХГ имеет в своем составе батарею (батареи) ТЭ, подсистемы подачи реагентов, отвода продуктов реакции и тепла, подсистему автоматики.

2.6.1. Батареи ТЭ. Для увеличения тока и (или) напряжения ТЭ электрически соединяют параллельно или последовательно, образуя батарею ТЭ. Выбор схем электрического соединения ТЭ определяется напряжением, мощностью и требованиями по

надежности ЭХГ. Батареи ТЭ имеют подсистему ввода реагентов и распределения их по элементам. Используется последовательное, параллельное и последовательно-параллельное (каскадное) соединение элементов по реагентам [12]. Аналогичным образом осуществляется соединение элементов по газообразным продуктам реакции.

Батареи ТЭ с циркулирующим раствором электролита имеют подсистему ввода в батарею ТЭ, вывода из батареи ТЭ и распределения раствора по элементам. Циркуляция раствора электролита, обеспечивая вывод продуктов реакции и тепла, имеет ряд нежелательных последствий для ЭХГ, в том числе усложнение ЭХГ и появление токов утечек в батарее ТЭ с последовательным соединением ТЭ.

Токи утечек возникают через систему коллекторов, подводящих и отводящих раствор электролита. Из-за токов утечек возрастают скорости коррозии металлических деталей, входящих в контур раствора электролита, снижаются напряжение и фарадеевский КПД батареи ТЭ. Общее снижение КПД ЭХГ вследствие токов утечек может достигать 0,5–5%. Из-за токов утечек, снижения скорости или прекращения подачи реагентов, резкого ухудшения активности электродов возможна переплюсовка одного или нескольких ТЭ, это приводит к уменьшению напряжения батареи, перерасходу реагентов, а иногда – к образованию взрывоопасных смесей. Токи утечек можно снизить путем уменьшения числа последовательно соединенных элементов, повышения электрического сопротивления коллекторов. Радикальным приемом уменьшения токов утечек является отказ от циркуляции раствора электролита.

Батарея ТЭ может также иметь устройства для отвода тепла, например циркулирующий через ТЭ или блоки ТЭ теплоноситель или тепловые трубы. Таким образом, батарея ТЭ представляет собой сложную систему, содержащую кроме ТЭ ряд вспомогательных подсистем, а также концевые платы, стяжки и корпус. Масса и объем батареи ТЭ равны сумме масс и объемов ТЭ, пропорциональных суммарной габаритной площади электродов, и масс и объемов вспомогательных устройств.

Обычно в состав ЭХГ входит несколько электрически соединенных батарей ТЭ. Выбор мощности отдельных батарей ТЭ диктуется общей мощностью, напряжением и назначением ЭХГ.

2.6.2. *Подача реагентов.* Скорость подачи реагентов в батарею ТЭ определяется законом Фарадея:

$$w_p = k_{изб} \sum J_r S_r / (n F \eta_F) = k_{изб} N_6 / U_3 n F \eta_F, \quad (2.42)$$

где w_p – скорость подвода вещества, моль/с; $k_{изб}$ – коэффициент избытка реагента по сравнению с реальным расходом его в ТЭ; N_6 – мощность батареи ТЭ; U_3 – напряжение ТЭ в батарее; η_F – фарадеевский КПД.

Массовую или объемную скорость подачи реагентов можно определить, умножив w_p на массу или объем моля реагента с учетом температуры и давления.

Подсистема подачи реагентов включает в себя побудительные устройства (вентиляторы, насосы, нагнетатели) [12]. Если реагенты находятся в сжатом состоянии, то подача реагентов осуществляется за счет перепада давления. Важную роль в этом случае играют регуляторы давления и перепада давления между газами и раствором электролита [12]. Регуляторы перепада давления необходимы для предупреждения вытеснения раствора электролита газом и разрушения электродов. При наличии в реагентах инертных примесей (CO_2 , N_2 , He и др.) происходит накопление их в порах электродов, поэтому необходима непрерывная или периодическая продувка газовых камер путем открытия клапанов и выбросов инертных примесей смеси с рабочими газами.

2.6.3. *Отвод продуктов реакции.* Скорость генерации продуктов реакции определяется законом Фарадея:

$$w_{пр} = \sum J_r S_r / n_{пр} F = N_6 / U_3 n_{пр} F, \quad (2.43)$$

где $w_{пр}$ – скорость генерации продуктов реакции; $n_{пр}$ – число моль-эквивалентов на 1 моль продукта.

Умножив $w_{пр}$ на массу и объем моля, получим массовую и объемную скорость отвода продуктов реакции. Продукты реакции могут также генерироваться побочными химическими реакциями со скоростью

$$w_{пр,x} = v_x n_{пр} F, \quad (2.44)$$

где v_x – скорость побочной химической реакции.

Продукты реакции в ТЭ находятся либо в жидком, либо в газообразном состоянии (диоксид углерода, водяной пар и др.). Газообразные продукты реакции поступают в циркулирующий газ и выводятся из батареи ТЭ.

Удаление воды может быть осуществлено либо с циркулирующим раствором электролита, либо динамическим, либо статическим способом [12; 13]. При циркуляции раствора электролита последний разбавляется водой в ТЭ, а затем регенерируется вне ТЭ, например испарением. Система удаления воды в этом случае должна содержать циркуляционный насос (мощностью 10–15 Вт на 1 кВт мощности ЭХГ), испаритель и другие компоненты. Она обеспечивает равномерное распределение концентрации электролита по ТЭ.

При динамическом способе вода испаряется с поверхности электрода в поток циркулирующего газа и затем либо сбрасывается вместе с газом (с воздухом), либо конденсируется, а газ поступает в рециркуляцию. В этом случае требуется значительный избыток циркулирующего газа по сравнению со стехиометрическим расходом. Например, кратность циркуляции воздуха при его температуре 20°C и температуре ТЭ 60°C превышает 11 [13]. Кратность циркуляции водорода в ТЭ с щелочным электролитом лежит в пределах от 2,8 до 50,5 [13]. Система отвода воды включает циркуляционные насосы для водорода, конденсатор, разделитель воды и водорода и регулятор баланса воды либо нагнетатель воздуха и регулятор баланса воды.

При статическом способе пары воды диффундируют от поверхности электрода к поверхности с более низким парциальным давлением (см. например, рис.2.7). Снижение парциального давления достигается либо охлаждением поверхности с конденсацией влаги, либо вакуумированием. Последнее можно обеспечить при наличии в ТЭ специальной пористой водотранспортной мембраны, пропитанной концентрированным раствором электролита, находящейся в контакте с одной стороны с камерой, которая либо вакуумируется, либо охлаждается. Статическая система относительно проста и может работать в режиме саморегулирования.

2.6.4. Подсистема отвода тепла (подсистема терморегулирования). При электроокислении моля топлива в ТЭ генерируется количество тепла, зависящее от напряжения ТЭ,

$$Q = \Delta H - n F U_3 = n F (E_3 / \eta_T - U_3). \quad (2.45)$$

Скорость генерации тепла в батарее ТЭ

$$q_{ТЭ} = (-\Delta H - n F U_3) \Sigma J_T S_T / n F = (E_3 / \eta_T - U_3) \Sigma J_T S_T = \\ = (N_6 / U_3) (E_3 / \eta_T - U_3) = N_6 [E_3 / (U_3 \eta_T) - 1]. \quad (2.46)$$

Кроме того, возможна генерация тепла из-за протекания химической реакции со скоростью

$$q_{т,x} = v_x (-\Delta H_x) \Sigma S_T = (-\Delta H_x) N_6 U_x / (J_T U_3), \quad (2.47)$$

где ΔH_x – тепловой эффект побочной реакции.

При небольших мощностях батареи ТЭ тепло может быть отведено в окружающую среду через внешнюю ее поверхность, а также за счет испарения воды. Скорость отвода тепла за счет испарения воды

$$q_{исп} = w_{H_2O} \Delta H_{п} = N_6 \Delta H_{п} / (2 F U_3), \quad (2.48)$$

где $\Delta H_{п}$ – теплота парообразования воды; w_{H_2O} – скорость испарения воды.

В случае мощных батарей ТЭ с высоким значением тепловыделения необходимо дополнительное устройство для отвода тепла. Обычно тепло отводят с помощью охлаждающих жидкостей или газов [12, 13], например циркулирующего раствора электролита, который нагревается в ТЭ и охлаждается в теплообменнике вне ТЭ. Циркуляция раствора электролита обеспечивает равномерное распределение температуры по ТЭ. Недостатки ТЭ с циркулирующим электролитом были рассмотрены ранее. В ТЭ со стационарным электролитом отвод тепла может осуществляться циркуляцией специального теплоносителя, выбор которого определяется рабочими температурами ТЭ. К недостаткам этого способа отвода тепла следует отнести усложнение конструкции ЭХГ и неравномерность распределения температур по батарее ТЭ.

Тепло может быть отведено циркуляцией топливного газа, например водорода. В этом случае необходима высокая кратность циркуляции газа. В качестве охлаждающего агента также используется воздух, который сбрасывается в атмосферу в горячем виде либо после нагрева в ТЭ, либо после рекуперации тепла.

2.6.5. Подсистема автоматики. Исключительно важное значение для ЭХГ имеет подсистема автоматики, выполняющая функции управления и контроля. Она должна поддерживать параметры ЭХГ в заданных пределах, изменять их в случае необходимости, контролировать состояние ЭХГ и обеспечивать его защиту при превышении контрольных параметров [12]. К функции управления подсистемы относится обеспечение запуска, работы в оптимальном режиме, защиты от аварии и вывода ЭХГ из работы. К функции контроля подсистемы относится контроль за подсистемой управления. Уровень сложности подсистемы автоматики зависит от мощности и назначения ЭХГ. Например, ЭХГ космического назначения имеет более сложную подсистему автоматики, чем стационарные ЭХГ. Мощные ЭХГ включают в себя большое число батарей ТЭ, каждая из которых имеет собственную подсистему автоматики. Подсистема автоматики батареи ТЭ может обеспечивать стабилизацию и контроль концентрации раствора электролита, температуры, перепада давления топлива и окислителя, напряжения, периодическую продувку рабочих камер ТЭ, контроль натекания рабочих газов в раствор электролита. Подсистема автоматики ЭХГ в целом должна обеспечивать контроль и стабилизацию напряжения ЭХГ, параметров подсистем терморегулирования, подачи топлива и окислителя, питания собственных нужд (подачи топлива и окислителя), контроль и защиту от обратных токов и коротких замыканий батареи ТЭ на землю, контроль характеристик изоляции ЭХГ, управление и контроль характеристик изоляции ЭХГ, управление и контроль при запуске и остановке ЭХГ [12].

Как видно, подсистема автоматики ЭХГ имеет очень ответственные функции и очень сложна. Каждая батарея ТЭ имеет десятки датчиков, а в ЭХГ их уже сотни. Безотказная работа ЭХГ в оптимальных условиях возможна лишь при его практической полной автоматизации. Оператор может выполнять контрольные функции обслуживания. На первом этапе разработки ЭХГ решение задачи создания подсистемы автоматики было исключительно сложно. В последнее время в связи с появлением микропроцессоров и управляющих ЭВМ создание подсистемы полной автоматизации ЭХГ становится вполне реальным делом.

2.6.6. Характеристики ЭХГ. К характеристикам ЭХГ относятся напряжение, мощность, удельная мощность, КПД, ресурс и капитальные затраты на ЭХГ.

Напряжение ЭХГ $U_{\text{ЭХГ}}$ равно сумме напряжений последовательно соединенных ТЭ или батарей ТЭ за вычетом потерь напряжения в перемычках между элементами и батареями и на токи утечки. При работе ЭХГ его напряжение можно регулировать изменением тока нагрузки I_n , рабочей температуры T_p и до некоторой степени варьированием давления P_p или концентрации C_p реагентов и скорости их подачи w_p :

$$U_{\text{ЭХГ}} = f(I_n, T_p, C_p, P_p, w_p). \quad (2.49)$$

Важной характеристикой ЭХГ является его вольт-амперная характеристика, представляющая собой зависимость напряжения от тока нагрузки $U_{\text{ЭХГ}} = f(I_n)$. Для многих ЭХГ в достаточно широкой области рабочих токов нагрузки вольт-амперная характеристика может быть линеаризована:

$$U_{\text{ЭХГ}} = U_{\text{ЭХГ}0} - R_{\text{ЭХГ}} I_n, \quad (2.50)$$

где $U_{\text{ЭХГ}0}$ — напряжение ЭХГ, экстраполированное на $I_n = 0$;

$$R_{\text{ЭХГ}} = \Delta U_{\text{ЭХГ}} / \Delta I_n.$$

Мощность, снимаемая с ЭХГ на внешнюю нагрузку, равна сумме мощностей батарей ТЭ за вычетом мощности, необходимой на собственные нужды $N_{c,n}$:

$$N_{\text{ЭХГ}} = \Sigma N_6 - N_{c,n}. \quad (2.51)$$

Мощность ЭХГ, необходимая на собственные нужды, изменяется от 1 до 20% мощности ЭХГ и доля ее уменьшается с увеличением его мощности.

Во многих случаях ЭХГ должен работать в режиме переменной мощности. Это достигается изменением тока нагрузки, напряжения ЭХГ в соответствии с уравнением (2.49), включением или выключением резервных батарей ТЭ, а иногда вспомогательных аккумуляторных батарей. Сравнение ЭХГ можно провести по значению их удельной мощности на единицу массы N_m или объема N_v , которые зависят от характеристик элементов, конструкций ЭХГ и возрастают с увеличением мощности ЭХГ, так как при этом уменьшается доля массы и объема вспомогательных устройств в общей массе и объеме ЭХГ.

Эффективный КПД ЭХГ ниже КПД из-за потребления энергии на собственные нужды, а в некоторых ЭХГ и на токи утечек. Ресурс ЭХГ определяется ресурсом всех подсистем. Ресурс батареи ТЭ обычно ниже ресурса отдельных ТЭ из-за неоднородности их характеристик в батареях ТЭ, это обусловлено неравномерностью распределения токов по элементам, колебаний температур по элементам и другими факторами. Ресурс других систем определяется условиями их работы. Модульный характер построения ЭХГ позволяет увеличивать его ресурс путем замены вышедших из строя модулей или агрегатов.

Капитальные затраты на ЭХГ состоят из затрат на батареи ТЭ и вспомогательные системы (подсистемы подвода реагентов, отвода продуктов реакции, тепла и автоматики). Капитальные затраты на батарею ТЭ $K_{3,6}$ пропорциональны суммарной площади электродов ТЭ:

$$K_{3,6} = \bar{K}_{3,6} S_r, \quad (2.52)$$

где $K_{3,6}$ – капитальные затраты на батарею ТЭ, отнесенные к единице площади поверхности электродов ТЭ.

Так как по (2.5) $S_r = \sum N_6 / (U_9 J_r)$, то

$$K_{3,6} = \bar{K}_{3,6} \sum N_6 / (U_9 J_r). \quad (2.53)$$

Капитальные затраты на вспомогательные системы $K_{3,в}$ растут не прямо пропорционально мощности батареи ТЭ:

$$K_{3,в} = \alpha_{3,в} \sum N_6,$$

где $\alpha_{3,в}$ – затраты на вспомогательные системы, отнесенные к единице мощности батарей ТЭ; $\alpha_{3,в}$ уменьшается с увеличением мощности ЭХГ. Таким образом, капитальные затраты на ЭХГ

$$K_{3, \text{ЭХГ}} = [K_{3,6} / (U_9 J_r) + \alpha_{3,в}] \sum N_6. \quad (2.54)$$

Из уравнения (2.54) следует, что капитальные затраты на ЭХГ растут с увеличением суммарной мощности батареи ТЭ, удельной стоимости единицы мощности батареи ТЭ и вспомогательных систем. Кривая зависимости $K_{3, \text{ЭХГ}}$ от плотности тока J_r проходит через минимум.

Удельные капитальные затраты на единицу мощности ЭХГ

$$\bar{K}_{3, \text{ЭХГ}} = K_{3, \text{ЭХГ}} / N_{\text{ЭХГ}} = [K_{3,6} / (U_9 J_r) + \alpha_{3,в}] \sum N_6 / N_{\text{ЭХГ}}. \quad (2.55)$$

Из (2.55) следует, что удельные затраты на единицу мощности ЭХГ падают с увеличением мощности ЭХГ вследствие снижения $\alpha_{3,в}$ и $N_{с,н}$ [см. (2.51)]. Величину $K_{3, \text{ЭХГ}}$ можно выразить более простым выражением

$$K_{3, \text{ЭХГ}} = \bar{K}_{3, \text{ЭХГ}} N_{\text{ЭХГ}}, \quad (2.56)$$

где $\bar{K}_{3, \text{ЭХГ}}$ определяется уравнением (2.55).

2.7. СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ И ХРАНЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

Системы подготовки и хранения топлива могут включать устройства для предварительной переработки природных видов топлива, очистки топлива от пыли, серосодержащих соединений и других примесей, сепарации газов, очистки воздуха от пыли и некоторых примесей, хранения топлива и окислителя, их подогрева и компрессии. Переработка природного топлива обычно проводится с целью получения водорода, который затем подается в ЭХГ.

2.7.1. Термодинамика процессов получения водорода из метана и углерода. Водород может быть получен при взаимодействии углерода и углеводородов с водяным паром (пароводяная конверсия), углеводородов с диоксидом углерода и кислородом, а также при пиролизе углеводородов в соответствии со следующими реакциями:



Как видно из табл. 2.7 и рис. 2.14, реакции (2.37), (2.57), (2.61) – эндотермические, а реакции (2.36), (2.62) и (2.63) – экзотермические как при комнатной, так и при повышенных температурах. Из табл. 2.7 следует, что при комнатной температуре могут самопроизвольно протекать лишь реакции (2.36), (2.62) и (2.63). При повышении температуры термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания всех реакций, кроме реакции (2.36), возрастает (рис. 2.15). При температуре выше 1000 К все рассмотренные реакции могут протекать самопроизвольно. При температуре выше 1100 К реакция (2.36) протекает самопроизвольно в обратном направлении. Как видно из рис. 2.14, для всех рассмотренных реакций, кроме (2.36), (2.62) и (2.63), необходим подвод тепла либо за счет внешнего источника, либо за счет совмещения эндо- и экзотермических реакций, например (2.37) и (2.62). Суммарные уравнения реакций в последнем случае можно записать в виде



Можно подобрать такое молярное отношение воды и кислорода (x), при котором энтальпия реакции равна нулю, $\Delta H = 0$, т.е. теоретически не требуется подвод тепла. Для реакции (2.64) $\Delta H = 0$ при условии $x = y$, где

$$y = (\Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{CH}_4}) / \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_r}; \quad (2.65)$$

Таблица 2.7. Термодинамические характеристики реакций получения водорода при 298 К

Позиция	Реакция	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль	ΔG° , кДж/моль	Константа равновесия, K_p
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206,1	214,2	142,35	10^{-25}
2	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	164,9	172,1	113,65	$1,1 \cdot 10^{-20}$
3	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO} + \text{H}_2$	130,2	133,7	91,50	$9 \cdot 10^{-17}$
4	$\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$	90,2	91,6	62,80	10^{-11}
5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,2	-42,1	-28,7	$1,1 \cdot 10^5$
6	$\text{CH}_4 = 2 \text{H}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$	74,8	80,5	50,85	$8,3 \cdot 10^{-8}$
7	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247,3	257,4	171,05	10^{-30}
8	$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	-35,7	169,9	-86,35	$1,4 \cdot 10^{15}$
9	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$	-318,7	83,4	-393,75	$2 \cdot 10^6$

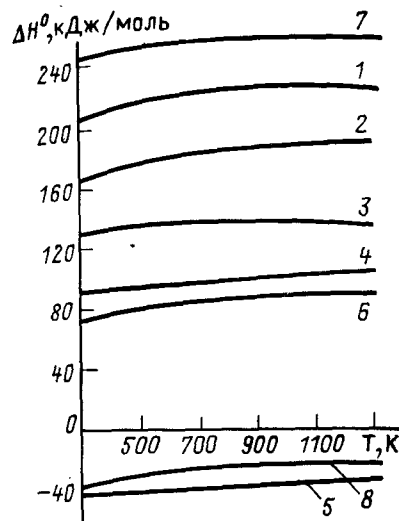


Рис. 2.14. Стандартные энтальпии реакций получения водорода (номера кривых соответствуют позициям табл. 2.7)

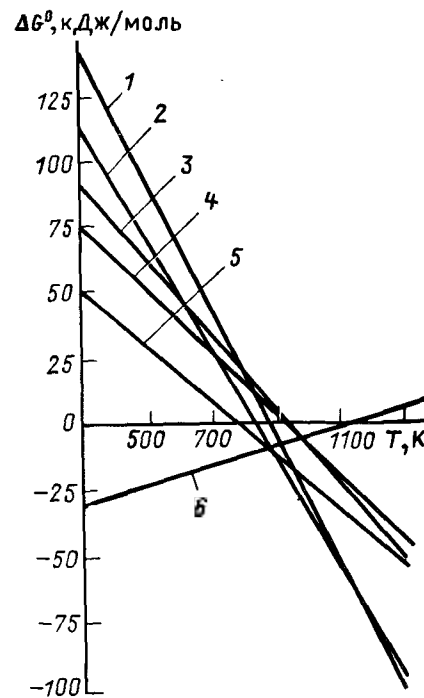


Рис. 2.15. Стандартные энергии Гиббса реакций получения водорода (номера кривых соответствуют позициям табл. 2.7)

здесь ΔH_{CO} , ΔH_{CH_4} и $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_r}$ – энтальпии образования CO , CH_4 и H_2O_r .

При стандартных состояниях веществ $y = 0,147$ при 298 К и 0,09 при 1300 К. При $x < y$ реакция протекает экзотермически (автотермически).

2.7.2. Получение водорода из углеводородов. Наиболее освоено получение водорода из углеводородов методом пароводяной или парокислородной конверсии. В качестве исходного топлива обычно служат природный газ, газы нефтепереработки, бензин-рафинат (нафта). Пароводяная конверсия метана [реакция (2.37)], являющегося основным компонентом природного газа (95–99%), протекает в две ступени: (2.37) и (2.36). Первую ступень обычно проводят в аппарате под давлением 1–2 МПа на никелевых катализаторах при температуре 900–1000 К, если водород

выводится из системы (например, через палладиевую мембрану), или при более высоких температурах, если водород из системы не выводится [14].

Состав продуктов зависит от условий проведения процесса. Например, при конверсии в одну ступень при температуре 925 К получен газ состава (мольные доли): H_2 – 59,4%; CO – 9,8%; H_2O – 23,3%; CO_2 – 7,5% [150, Ref. 25].

Минимальное отношение пара к метану, при котором не происходит образование сажи, равно 1,5 [95, с. 1195]; обычно это отношение несколько выше. Конверсия монооксида углерода [реакция сдвига (2.36)] проводится на железохромовом катализаторе при 620–670 К (первая ступень) и на медном катализаторе при 493–523 К (вторая ступень) [14].

Удельные капитальные затраты на установку получения водорода можно оценить, исходя из данных работы [14] с учетом того, что по прейскурантам 1982 г. стоимость оборудования возросла в среднем в 1,3–1,5 раза [110, 111]. Принимая расход водорода в ТЭ 40–55 г/(кВт · ч) (напряжение 0,9–0,7 В) или 0,45–0,6 м³/(кВт · ч)*, получим, что производительность установки для получения водорода в электрохимической энергоустановке мощностью 1 МВт должна составлять 450–600 м³ · ч⁻¹*. Соответственно капитальные затраты на установку получения водорода для электрохимической энергоустановки мощностью 50 МВт составят: 100–135 руб/кВт для очищенного водорода и 95–124 руб/кВт – для неочищенного водорода. Капитальные затраты на установку получения водорода для электрохимической энергоустановки мощностью 150 МВт составляют 62–82 руб/кВт для очищенного водорода и 50–68 руб. – для неочищенного водорода.

По данным Вендта [86, с. 1273–1278] капитальные затраты на установку для получения водорода для ЭЭУ составляют: 400 долл/кВт для ЭЭУ мощностью 4 МВт и 150 долл/кВт для ЭЭУ мощностью 40 МВт.

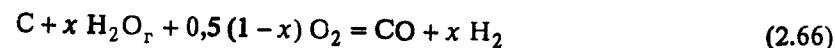
Пароводяная конверсия жидких углеводородов, в частности нефти, также проводится в две ступени. Первая ступень проводится при температурах 1020–1200 К и стехиометрическом отношении пара к углеводороду, равном 4–6. Вторая ступень проводится при 800 К. Максимальный КПД конверсии достигает 70% [14].

*Объем водорода здесь и далее отнесен к нормальным условиям ($T = 273$ К, $P = 101,3$ кПа).

Состав продуктов реакции зависит от условий проведения конверсии. Например, при конверсии нефти при температуре 925°C и давлении 2,8 МПа получен газ состава (мольные доли, %): H_2 – 49,8; CO – 11,2; H_2O – 30,6 и CO_2 – 8,2, остальное – углеводороды и O_2 [150, Ref. 25].

Парокислородная конверсия заключается во взаимодействии углеводородов со смесью водяного пара и кислорода (2.64). В этом случае процесс не требует внешнего подвода тепла через стенки реакторов. Первую стадию процесса обычно проводят при более высокой температуре (1113–1173 К) и давлении (до 4 МПа). Эффективный КПД процесса составляет 67–70%, капитальные затраты на 1 т водорода примерно на 5–10% ниже, чем при паровой конверсии газа [14].

2.7.3. Газификация угля. Разработано несколько способов газификации угля с целью получения различных продуктов: высокотемпературный пиролиз, пароводяная и парокислородная конверсия. Некоторые из этих способов могут быть использованы для подготовки топлива в электрохимических энергоустановках. Если рассматривать уголь как углерод, то реакция паровой конверсии протекает по уравнениям (2.58) и (2.36) и суммарно по (2.59). Как видно из табл. 2.7, реакции (2.58) и (2.59) – эндотермические и для их проведения необходим подвод тепла. Реакция парокислородной конверсии углерода



может протекать экзотермически при условии $x < y$, где $y = \Delta H_{CO} / \Delta H_{H_2O}$ в широкой области температур. По реакции сдвига (2.36) можно провести конверсию с получением дополнительного количества водорода.

Предложено несколько процессов парокислородной конверсии угля: Лурги, Коппер–Тотцека, Винклера, Хай-газ и другие [14]. В процессе Лурги происходит газификация угля в неподвижном слое при давлении 3 МПа с жидким шлакоудалением. Недостаток способа – необходимость сортировки угля и сложной очистки полученного газа. В процессе Коппер–Тотцека газифицируется угольная пыль при атмосферном давлении и высокой температуре (1800 К) с жидким шлакоудалением. К недостатку способа относится относительно невысокая производительность агрегата – до 510 м³ газа в час (30 т угля в час).

В процессе Винклера уголь находится в виде кипящего слоя. Процесс идет при невысокой температуре (около 1300 К) с твердым шлакоудалением. В процессе Хай-газ в качестве катализатора используют оксиды железа (железопаровой метод). При этом обеспечивается КПД 63%. Имеются схемы с внешним подводом тепла за счет дополнительной химической реакции, например метод CO_2 -акцептора, в котором тепло подводится за счет реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$.

В регенераторе CaCO_3 основа разлагается под действием тепловой энергии (при 1300 К). Содержание водорода и оксида углерода в газах приведено в табл. 2.8.

С помощью реакции сдвига (2.36) дополнительно получают водород.

2.7.4. Сепарация и очистка газов. В зависимости от типа ТЭ требуется различная степень чистоты подаваемого водорода. Так, водород, подаваемый в ТЭ с щелочным электролитом, должен иметь высокую степень чистоты, в то время как в высокотемпературном ТЭ с твердым электролитом можно подавать смесь водорода с оксидом и диоксидом углерода и углеводородами. Поэтому в зависимости от ТЭ меняются и способы очистки газов. Наиболее простым и недорогим является способ сорбции жидкими или твердыми сорбентами. Таким способом можно, например, поглощать диоксид углерода щелочью или этаноламином, некоторые примеси – молекулярными ситами. Степень чистоты при этом способе в объемных долях составляет 97–98%. Некоторые примеси можно удалить с помощью химических реакций, например оксид углерода – способом метанирования [реакция (2.35)]. Содержание СО при этом в газах можно уменьшить в объемных долях до $10^{-3}\%$.

Таблица 2.8. Состав продуктов при различных методах газификации угля (объемные доли, %)

Процесс	Состав газа				
	СО	H_2	CO_2	CH_4	Прочие компоненты
Лурги	58	26	6	9	1
Коппер–Тотцека	57	31	10	1	1
Винклера	48	35	14	1–2	2–1
Хай-газ	7	23	7	28	35
CO_2 -акцептор	16	56	11	15	2

Метод конденсации позволяет получить водород высокой степени чистоты. Например, при охлаждении смеси газов до температуры жидкого азота (-77 К) оксиды углерода и углеводороды переходят в жидкое состояние. Чистота получаемого водорода составляет 99,95%. Высокую степень чистоты можно получить и электрохимическим способом с помощью ячейки с твердополимерным электролитом [12]. Все более широкое применение для разделения газов находят селективно проницаемые мембраны, в частности полимерные мембраны [86, с. 1273–1278]. Наиболее чистый водород можно получить в результате диффузионного разделения через проницаемую для водорода мембрану из палладиевого сплава [32]. Этот способ обеспечивает получение водорода чистотой до 99,9999%. При использовании электрохимического и диффузионного методов очистки необходима предварительная очистка газов от каталитических ядов: соединений серы, мышьяка, фосфора и др.

Эти соединения также отравляют катализаторы ТЭ, особенно при невысоких температурах. Большинство видов природного топлива содержит соединения серы, поэтому в системах подготовки топлива для ЭЭУ обычно имеются десульфуризаторы.

Так как стоимость получаемого водорода растет с увеличением его чистоты, то выбор метода очистки является предметом экономической оптимизации.

2.7.5. Хранение водорода и кислорода. Если графики работы подсистем подготовки топлива и ЭХГ не совпадают, то необходимы устройства для хранения водорода и кислорода. Эти устройства становятся совершенно необходимыми в случае автономных ЭЭУ, особенно транспортных. Существует несколько способов хранения газообразных реагентов: в газообразном, криогенном и связанном виде. Наиболее простым является способ хранения в баллонах высокого давления. Однако масса этих баллонов, приходящаяся на единицу объема реагента, очень велика. С увеличением давления и соответственным использованием более прочных материалов это отношение уменьшается (табл. 2.9).

Капитальные затраты на баллонное хранение оцениваются в 13 долл/кВт·ч (по курсу 1984 г.) [155, с. 233–248].

Для хранения большого количества газов используются подземные хранилища (горные выработки, естественные и

Таблица 2.9. Характеристики баллонов для хранения водорода и кислорода [12]

Тип баллона	Стандарт	Давление, МПа	Вместимость, л	Отношение массы баллона к объему газа, кг/м ³
Б-150* ¹ и Б-200	ГОСТ 949-73	15 и 20	0,4-50	13,3-9,3
Б-150л* ² и Б-200л* ²	То же	15 и 20	0,4-50	10-6,25
Б-320л* ² и Б-400л* ²	ГОСТ 12247-80	32 и 40	80-1000	7-6,5
Б-500* ³	ТУ ВНИТИ 861-69	50	0,4-8	4,1-3
КПЖ-30А* ⁴	-	-	28	2,4

*¹Углеродистая сталь.

*²Легированная сталь.

*³Легированная сталь, армированная стеклопластиком.

*⁴Криогенное хранение.

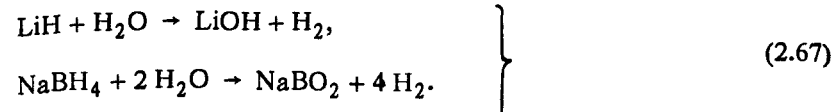
искусственные каверны и т.д.). Потеря водорода в них составляет до 5% объема хранилища [14]. Оценки показывают, что стоимость хранения водорода в подземных хранилищах на единицу энергии в 2-4 раза выше стоимости хранения природного газа. Капитальные затраты при хранении последнего оцениваются в 60-120 руб., а эксплуатационные - 4-7 руб. на 1000 м³ газа [14]. По мере увеличения размеров хранилищ и удорожания природного газа стоимости хранения водорода и природного газа сближаются.

Из этих оценок следует, что капитальные затраты на подземное хранение составляют 1,67-3,35 руб/ГДж в случае природного газа и 3,35-13,4 руб/ГДж в случае водорода. Капитальные затраты на подземное хранение водорода для электрохимической энергоустановки составляют 20-80 руб/(МВт · ч).

Криогенное хранение газа обеспечивает наибольшую компактность устройств (табл. 2.9), однако потери газа достаточно высоки и составляют 0,1-1% общей массы газа в сутки. Стоимость ожижения водорода оценивается в пределах от 48 до 117 руб · т⁻¹ условного топлива [14] в зависимости от производительности установки ожижения. Поэтому криогенное хранение водорода может быть использовано лишь для специальных целей (космоса, океанотехники, транспорта).

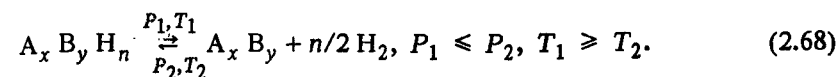
Водород можно хранить в виде химических соединений с металлами [9, 14, 19, 20, 46]. Для этого возможно использование

двух типов соединений. К соединениям первого типа относятся гидриды, алюмогидриды, боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов (LiH, NaH, CaH₂, LiAlH₄, NaAlH₄, NaBH₄). Водород получают по необратимой реакции гидролиза, например:



Эти соединения достаточно дорогие, поэтому могут применяться лишь для специальных целей.

К соединениям второго типа относятся интерметаллидные соединения металлов группы железа с магнием, титаном, редкоземельными и некоторыми другими элементами. Реакция сорбции и десорбции водорода (диссоциации гидрида) может быть представлена уравнением



К достоинствам этих соединений относятся высокая скорость поглощения водорода при температурах, близких к комнатным, более высокая плотность по водороду (отношение массы водорода к объему соединения) по сравнению с плотностью жидкого водорода. Свойства наиболее разработанных интерметаллидов приведены в табл. 2.10. Как видно, имеется возможность выбора соединения в зависимости от рабочей температуры десорбции. К недостаткам интерметаллидных соединений следует отнести их высокую стоимость. Так, стоимость TiFe и Mg₂Ni составляет 20-25 долл. США на 1 кг сплава (по курсу 1982 г.), а LaNi₅ - 40-50 долл. США на 1 кг сплава [14]. Соответственно удельная стоимость на единицу запасенной энергии будет равна 30-50 для Mg₂Ni, 50-90 для FeTi и 130-210 долл/(кВт · ч) для LaNi₅. При промышленном выпуске стоимость сплавов, по-видимому, снизится. Для разработки систем хранения больших количеств водорода предстоит еще решить ряд задач, в том числе задачу повышения срока службы, теплофизические задачи и т.д.

Недавно предложен способ хранения водорода в инкапсулированном состоянии [14] в полостях стеклянных микросфер или цеолитов под высоким давлением (35-50 МПа). Заполнение идет под высоким давлением, хранение - при комнатной температуре, десорбция - при высокой температуре (473-623 К).

Таблица 2.10. Физико-химические свойства некоторых соединений и их гидридов [14]

Интер-метал-лид	Состав после гидрирования	ΔH^0 , кДж/моль	Темпе-ратура диссоци-ации при $P = 0,1 \text{ МПа, К}$	Плот-ность гидрида, г/см ³	Массовое содер-жа-ние H_2 , %	Относи-тельная плотность водорода*
Mg_2Ni	Mg_2NiH_x ($0,3 \leq x \leq 4,0$)	-64	526	2,57	3,2	1,14
$LaNi_5$	$LaNi_5H_x$ ($1 \leq x \leq 6$)	-31	283	6,59-8,25	1,4	1,25
$TiFe$	$TiFeH_x$ ($0,1 \leq x \leq 1,1$; $1,2 \leq x \leq 1,8$)	-28	265-253	5,85	-	-
		-25		5,47	1,75	1,35

*Число атомов водорода в единице объема гидрида по отношению к числу атомов в единице объема жидкого водорода.

Имеются сообщения о создании микросфер с массовым содержанием водорода: 5,5-6%. Содержание водорода в цеолитах значительно меньше, но они дешевле.

2.8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ (ЭЭУ) И ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ (ЭЭС)

2.8.1. Характеристики ЭЭУ и ЭЭС. Структура и число необходимых параметров ЭЭУ зависят от их назначения и исходных реагентов (§ 1.1), поэтому они будут рассмотрены применительно к каждому типу ЭЭУ. Однако имеются параметры, общие для всех ЭЭУ, которые следует рассмотреть предварительно.

Напряжение ЭЭУ. В ЭХГ генерируется постоянный ток, поэтому ЭЭУ характеризуется напряжением постоянного тока $U_{\text{пост}}$. В случае инверсии тока ЭЭУ также характеризуется напряжением переменного тока $U_{\text{пер}}$.

Мощность ЭЭУ (электрическая) $N_{\text{эл}}$. Определяется мощностью ЭХГ, за исключением мощности на собственные нужды. В случае инверсии постоянного тока в переменный мощность на переменном токе будет ниже, чем на постоянном

токе, из-за потерь в инверторе. Мощность ЭЭС может быть увеличена за счет установки газовой или паровой турбины, работающей за счет тепла ЭХГ. Электрохимическая установка может также обеспечивать и теплоснабжение, тогда она характеризуется и тепловой мощностью $N_{\text{теп}}$. Наконец, в ЭЭУ могут вырабатываться полезные продукты реакции, например вода. Поэтому она может характеризоваться производительностью по полезным продуктам реакции.

Удельную мощность обычно относят к массе и объему всего ЭЭУ, за исключением систем хранения реагентов, параметры которых зависят от времени работы ЭЭУ без заправки реагентами.

Ресурс ЭЭУ обычно определяется ресурсом ЭХГ, так как в ЭЭУ в основном используются вспомогательные устройства, давно применяемые в промышленности и имеющие высокий ресурс. Исключение составляют высокотемпературные ЭЭУ и ЭЭУ специального назначения, для которых ресурс вспомогательных систем может оказаться лимитирующим.

Расход топлива. С целью более объективного сравнения в книге расход топлива будет приводиться к массе условного топлива (1 г условного топлива соответствует 29,32 кДж), за исключением случаев, при которых используются водород и кислород, когда будет учитываться абсолютный расход обоих компонентов.

При расчете эффективного КПД за основу будет приниматься теплота сгорания исходного топлива, отнесенная к комнатной температуре.

Экономические показатели ЭЭС и ЭЭУ. При технико-экономическом анализе ЭЭУ и ЭЭС будут учитываться капитальные затраты $K_{\text{з, ЭЭУ}}$, годовые эксплуатационные затраты $З_{\text{эк}}$, годовые приведенные затраты $З_{\text{п}}$, удельные приведенные затраты и срок окупаемости ЭЭС и ЭЭУ.

Капитальные затраты будут приниматься либо из опубликованных источников, либо рассчитываться с учетом имеющихся данных о затратах на материалы и изготовление ЭЭУ. Обычно суммарные капитальные затраты $K_{\text{з, ЭЭУ}}$ определяются по уравнению

$$K_{\text{з, ЭЭУ}} = \bar{K}_{\text{з, ЭЭУ}} N_{\text{ЭЭУ}}, \quad (2.69)$$

где $N_{\text{ЭЭУ}}$ - мощность ЭЭУ или ЭЭС; $\bar{K}_{\text{з, ЭЭУ}}$ - капитальные затраты на единицу мощности ЭЭУ.

Величина $K_{3, \text{ЭЭУ}}$ представляет собой сумму величин $K_{3, \text{ЭХГ}}$ (2.56), капитальных затрат на устройство подготовки топлива (§ 2.7), на инверторы, турбомашинный блок и др. В связи с малым опытом эксплуатации ЭЭУ пока невозможно представить аналитическую зависимость $K_{3, \text{ЭЭУ}}$ от различных факторов.

Годовые эксплуатационные затраты определяются по уравнению

$$Z_{\text{ЭК}} = N_{\text{ЭЭУ}} (\bar{K}_{3, \text{ЭЭУ}} \bar{B}_{\text{ЭК}} + b_{\text{ТП}} Z_{\text{ТП}} \tau + b_{\text{В}} Z_{\text{В}} \tau), \quad (2.70)$$

где $\bar{B}_{\text{ЭК}} = \bar{B}_{\text{а}} + \bar{B}_{\text{ЗП}} + \bar{B}_{\text{т, р}} + \bar{B}_{\text{пр}}$, $\bar{B}_{\text{а}}$ – амортизационные отчисления (в долях от $K_{3, \text{ЭЭУ}}$); $\bar{B}_{\text{ЗП}}$ – отчисления на зарплату (в долях от $K_{3, \text{ЭЭУ}}$); $\bar{B}_{\text{т, р}}$ – отчисления на текущий ремонт (в долях от $K_{3, \text{ЭЭУ}}$); $\bar{B}_{\text{пр}}$ – отчисления на прочие расходы (в долях от $K_{3, \text{ЭЭУ}}$); $b_{\text{ТП}}$ – удельный расход условного топлива на единицу энергии; $Z_{\text{ТП}}$ – замыкающие затраты на единицу массы условного топлива; $Z_{\text{В}}$ – тариф на воду, τ – годовое время использования установленной мощности; $b_{\text{В}}$ – удельный расход воды на единицу энергии.

Годовые приведенные затраты определяются по уравнению

$$Z_{\text{П}} = H_0 K_{3, \text{ЭЭУ}} + Z_{\text{ЭК}}, \quad (2.71)$$

где H_0 – нормативный коэффициент (0,12–0,15).

Удельные приведенные затраты рассчитываются по формуле

$$\bar{Z}_{\text{П}} = Z_{\text{П}} / W_{\text{ЭН}},$$

где $W_{\text{ЭН}}$ – энергия, генерируемая ЭЭС или ЭЭУ за год.

Срок окупаемости ЭЭС или ЭЭУ $t_{\text{ок}}$ можно рассчитать по формуле

$$t_{\text{ок}} = (K_{3, \text{ЭЭУ}} - K_{3, \text{трад}}) / \Delta S_{\text{ЭК}}, \quad (2.72)$$

где $K_{3, \text{трад}}$ – капитальные затраты на традиционные энергоустановки; $\Delta S_{\text{ЭК}}$ – годовая экономия эксплуатационных расходов при замене традиционных энергоустановок на ЭЭС или ЭЭУ.

Капитальные затраты на традиционные энергетические установки и электростанции и замыкающие затраты на топливо принимались по справочнику [110], а тарифы на энергию – по [112]. Использовались также опубликованные данные о технико-экономических показателях энергоустановок и электростанций и замыкающих затратах на топливо, рассчитанные по преи-

скуранту 1969 г. [111, 113–115] с учетом повышения цен с 1982 г. на оборудование в 1,35–1,5 раза [111], а замыкающих затрат на топливо в 1,5–2 раза [110, 111].

В некоторых случаях капитальные затраты принимались из сопоставления с капитальными затратами на установки, известными по зарубежным данным. Сопоставление капитальных затрат на одинаковое энергетическое оборудование в США и СССР показало, что стоимость установки в рублях СССР (по ценам 1983 г.) в 2,5–4 раза ниже стоимости установки в долларах США (по ценам 1983–1985 гг.).

При сравнении локального энергоснабжения с централизованным принималось, что капитальные затраты на электросети составляют 25% капитальных затрат на ТЭС, затраты на тепловые сети – 30% капитальных затрат на ТЭУ [110, 115], удельные приведенные затраты на передачу и распределение природного газа принимались равными 1,5–3 коп/(т·км) [14, 117].

2.8.2. Энергоустановки на основе топливных элементов с щелочным электролитом. В ЭЭУ на основе ТЭ с щелочным электролитом используются чистые водород и кислород. Они в основном предназначены для космических устройств, транспорта и специальных целей.

Для космического корабля "Аполлон" была разработана ЭЭУ на основе среднетемпературного ТЭ с щелочным электролитом (см. табл. 2.1) [118]. Энергоустановка состояла из трех ЭХГ, системы криогенного хранения водорода и кислорода, системы терморегулирования, системы отвода и хранения продуктов реакции, связанной с системой жизнеобеспечения космонавтов, а также системы управления. Энергоустановка была связана с общей системой энергообеспечения корабля, в которую входили также аккумуляторные батареи, преобразователь постоянного тока в переменный и другие устройства [118]. Каждый ЭХГ имел мощность 0,56–1,4 кВт и напряжение 31–27 В, максимальную мощность 2,3 кВт (на 20,6 В). Отвод воды и тепла осуществлялся циркулирующим водородом, вода конденсировалась, тепло от конденсатора передавалось с помощью водно-гликолевой смеси панелям холодильника-излучателя корабля. Продукт реакции – вода после сепарации от газов поступала в систему жизнеобеспечения космонавтов. Удельная мощность ЭХГ – 5–14 Вт/кг и 80–180 кВт/м³. Водород и кислород хранились в криогенном состоянии в двух водородных и кислородных

Таблица 2.11. Характеристики элек

Позиция	Реагенты	Позиция ТЭ по табл. 2.5	Назначение ЭЭУ	N, кВт	U, В	Масса, кг
1	O ₂ - H ₂	1	Космическая	3 x x (0,56 + + 1,4)	31-27	3 x 110*1
2	O ₂ - H ₂	5	То же	3 x (2+7)	32,5-27,5	3 x 112*1
3	O ₂ - H ₂	2	Демонстрационная	7,0	50	84*3
4	O ₂ - H ₂	3	Электроомобиль	32-96	460-260	1480
5	Воздух-природный газ	7	Автономное энергоснабжение	40	120/208	3630
6	То же	7	Демонстрационная	4800	-	-
7	" "	7	Автономное энергоснабжение	11 000	-	-
8	" "	7	Слежение за нагрузкой в сетях	7500	-	-

*1ЭХГ; *2O₂ + H₂; *3батареи ТЭ; *4H₂; *5суммарный КПД; *6проект.

баках, имеющих специальную теплоизоляцию. Для подогрева реагентов при их подаче в ЭХГ использовалось тепло, выделяемое в ЭХГ. Удельная энергия ЭЭУ, включающей ЭХГ, системы хранения и подачи реагентов и терморегулирования, составляла 880 Вт · ч/кг. Гарантированный ресурс был 500 ч, а реальный ресурс достигал 2000 ч; КПД ЭЭУ, рассчитанный на тепловой эффект горения водорода, составлял 60-55%. За 13 полетов ЭЭУ проработала более 6500 ч и генерировала 4400 кВт · ч энергии и 1,7 т воды.

трохимических энергоустановок

Вместимость, м ³	Ресурс, часы	КПД, %	Расход реагентов, г/(кВт · ч)	Капитальные затраты на 1 кВт	Литература
3 x 0,07*1	2000	66-55	350-380*2	-	[7; 118]
3 x 0,2	5000	68-56	350-380*2	-	[118]
56	5000	50-60	-	900 марок	[42; 66]
-	-	92-44	45-55*4	-	[7; 121; 122, с. 1595]
8,1	10 000	35-39 (60-70*5)	315-350	2600-3000 долл. (по курсу 1984 г.)	
-	25 000	38	324	2500-3000 долл. (по курсу 1983 г.)	[95, с. 1129; 97, с. 55; 125; 128]
-	20 лет*6	41*6	300	2500-3000 долл. (по курсу 1983 г.)	
-	-	37,5-41,0*6	300-330	1500-2000 долл. (по курсу 1985 г.)	[55, с. 260; 95, с. 1163; 125]

В космических кораблях "Спейс Шаттл" используются ЭЭУ на основе ТЭ с щелочным электролитом [118]. Схема ЭЭУ включает в себя три ЭХГ мощностью 2-7 кВт каждый и напряжением 32,5-17,5 В, пиковая мощность ЭХГ была 12 кВт (2 мин) (табл. 2.11, поз. 2). В качестве ТЭ служили элементы с матричным щелочным электролитом (см. табл. 2.5, поз. 5), работающие при температуре 90-1000°C. Удельная мощность была увеличена до 64 Вт/кг, т.е. примерно в 4,5 раза по сравнению с ЭХГ для корабля "Аполлон".

Отвод тепла от ЭХГ осуществляется фторорганическим теплоносителем. Вода отводится водородом, конденсируется, сепарируется от газа и подается в систему жизнеобеспечения космонавтов. Кислород и водород хранятся в криогенном виде (-183°C для O_2 и -253°C для H_2), в баках диаметром 1–1,2 м, массой 313 кг. Ресурс ЭЭУ увеличен до 5000 ч (с обслуживанием).

В Европе разрабатывается ЭЭУ на основе ТЭ с щелочным электролитом для космического корабля "Гермес" [175, с. 41], в СССР разработан для корабля "Буран".

Немецкая фирма "Сименс" разработала и испытала демонстрационный образец ЭЭУ на основе ТЭ с электродами на основе скелетных катализаторов [42, 66]. Параметры ЭЭУ приведены в табл. 2.11 (поз. 3).

В ряде стран проводится работа по созданию ЭЭУ для электромобилей. Фирмы "Юнион Карбайт" и "Дженерал Моторс" (США) разработали ЭЭУ для электромобиля на основе ТЭ с композиционными угольными электродами [7]. Номинальная мощность ЭЭУ 32 кВт, максимальная – 96 кВт, напряжение 460–220 В. Отвод воды и тепла обеспечивался циркуляцией водорода и раствора электролита. ЭХГ имел массу 610 кг, объем $0,5 \text{ м}^3$. Водород и кислород хранились в криогенном виде. Общая масса ЭЭУ при запасе реагентов на 160–240 км пути составляла 1480 кг, удельная мощность – 18 – 62 Вт/кг, расход водорода – 45 – 55 г/(кВт · ч).

Сравнение технико-экономических показателей электромобилей и автомобилей будет приведено в гл. 4.

2.8.3. ЭЭУ и ЭЭС на основе ТЭ с фосфорнокислым электролитом (ТЭФКЭ). Для обеспечения электроэнергией и теплом отдельных зданий или небольших предприятий были разработаны ЭЭУ на основе среднетемпературных ТЭФКЭ. Первоначально, по заданию газовых корпораций в США были разработаны ЭЭУ мощностью 12,5 кВт [7; 94].

Энергоустановка состояла из трех блоков: подготовки топлива, ЭХГ и инвертора. Природный газ после десульфуризации подвергался конверсии на никелевом катализаторе (2.37). Образующийся оксид углерода по реакции сдвига (2.36) превращался в CO_2 . Смесь водорода, диоксида углерода, водяного и других газов поступала в ЭХГ. Батарея ЭХГ состояла из 200 последовательно соединенных элементов с площадью поверхности $0,093 \text{ м}^2$ каждый. Инвертор преобразовывал постоянный ток в переменный с напряжением 240 В и частотой 60 Гц. Удельная

мощность ЭЭУ составляла 28.5 кВт/м^3 , ресурс порядка 10000 ч, КПД – 28–30%.

Более 65 ЭЭУ прошли испытания в США, Канаде, Японии, в ходе которых были в основном подтверждены планируемые параметры.

На базе этой установки фирма ЮТК (США) разработала более совершенную ЭЭУ электрической мощностью 40 кВт [121; 122, с. 1595–1606]. Схема установки приведена на рис. 2.16. Топливо после удаления соединений серы поступает совместно с паром в конвертор, нагреваемый за счет тепла дожигателя 7, затем поступает в шифт-реактор 8 (реактор конверсии CO), наконец, в ТЭ. Степень окисления водорода на аноде ТЭ составляет примерно 80%. Непрореагировавший водород затем дожигается в дожигателе 7. Продукты реакции из него и из воздушного электрода ТЭ поступают в теплообменник 9, в котором нагревается вода для внешнего потребления. Вода 15 подается на охлаждение ТЭ, затем в теплообменник 14 и насос-сепаратор 16, откуда пар поступает в конвертор топлива, а вода – на охлаждение ТЭ. Постоянный ток с помощью инвертора 12 преобразуется в переменный трехфазный ток. Параметры энергоустановки: мощность номинальная 40 кВт, пиковая 56 кВт (секунды), напряжение 120–128 В, частота 60 Гц, занимаемая площадь $4,2 \text{ м}^2$, вместимость $8,1 \text{ м}^3$, масса 3,63 т. Установка обеспечивает объекты тепловой энергией до 150 МДж/ч (4/5 водой при $70\text{--}85^{\circ}\text{C}$ и 1/5 паром при 135°C). Вредные выбросы на один-три порядка ниже выбросов, установленных стандартом. Установка имеет малый уровень шума (65 дБ на расстоянии 5 м). Она может работать при внешней температуре от -30 до $+50^{\circ}\text{C}$, КПД установки (электрический) 35–39%, суммарный – 60–70% (рис. 2.17). Стоимость установки в ценах 1982–84 гг. оценивается 2600–3000 долл/кВт. Предполагается, что при совершенствовании ЭЭУ и массовом производстве капитальные затраты упадут вдвое.

В США и Японии испытывались 46 ЭЭУ, размещенные в 42 местах и предназначенные для энергоснабжения небольших предприятий, больниц, магазинов, отелей, научных и других учреждений. Испытания первых образцов начались в декабре 1983 г., последних – летом 1985 г. К концу марта 1986 г. суммарное время работы ЭЭУ превысило 290 000 ч. Максимальное время работы некоторых ЭЭУ составило 10 000 ч, минимальное – 4000 ч. В ходе испытаний наблюдались отдельные отказы,

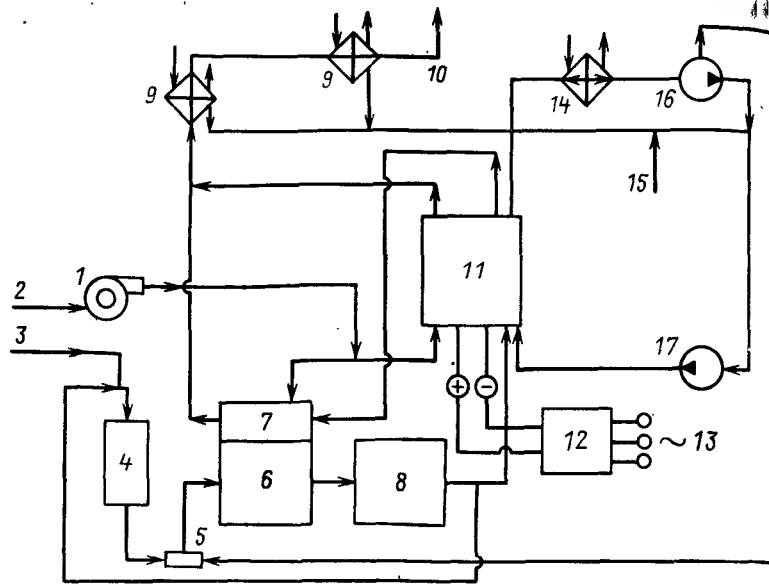
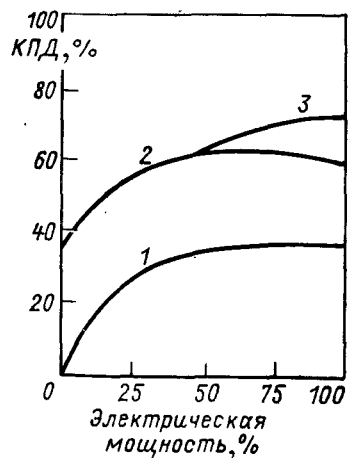


Рис. 2.16. Схема ЭЭУ на основе ТЭФКЭ мощностью 40 кВт:

1 - компрессор; 2 - воздух; 3 - топливо; 4 - очистка топлива от серы; 5 - смеситель топлива с водяным паром; 6 - конвертор топлива; 7 - дожигатель; 8 - шифт-реактор; 9 - теплообменник-конденсатор; 10 - сброс газов в атмосферу; 11 - ЭХГ; 12 - инвертор; 13 - сеть переменного тока; 14 - теплообменник; 15 - ввод воды; 16 - насос-сепаратор; 17 - насос

связанные с неисправностями системы автоматики, а также с забиванием системы охлаждения продуктами коррозии [147, с 293-297].



По результатам натурных испытаний предполагается разработка коммерческих ЭЭУ мощностью 200 кВт с планируемым началом производства в 1990 г. При объеме производства 100 ЭЭУ в год капитальные затраты оцениваются в 2500-

Рис. 2.17. Зависимость КПД ЭЭУ на основе ТЭФКЭ мощностью 40 кВт от нагрузки:

1 - КПД электрический; 2 - КПД суммарный при использовании низкопотенциального тепла (71°C); 3 - КПД суммарный при использовании высокопотенциального тепла (137°C)

3000 долл/кВт. При расширении производства капитальные затраты могут быть уменьшены до 1000-1500 долл/кВт [147, с. 293-297; 45, с. 1057-1099].

В США (фирмы "Энгельгард" и "Энерджи Ресеч Ко") и в Италии разрабатываются ЭЭУ, работающие на метаноле. Испытываются ЭЭУ мощностью 2,5; 3; 20 и 25 кВт, планируется создание коммерческих ЭЭУ мощностью 3-100 кВт [31]. В США также ведутся натурные испытания ЭЭУ мощностью 40 кВт, использующей в качестве топлива газы очистных установок [147, с. 918-922]. Энергоустановки на основе ТЭФКЭ мощностью 20, 30, 35, 50 и 200 кВт разрабатываются в Японии [50; 96; 124].

Установка мощностью 50 кВт предназначена для энергоснабжения отдельных зданий, госпиталей, отелей и т.д. Функциональная схема ЭЭУ включает пять подсистем: подготовки топлива, ЭХГ, отвода тепла, преобразования энергии и автоматики. Подсистема подготовки топлива включает в себя десульфуризатор, паровой риформер и конвертор СО. Батарея ТЭ состоит из 640 ТЭФКЭ с площадью отдельных электродов 0,1 м², объединенных в четыре вертикальных модуля. Охлаждение ЭЭУ воздушное. При испытаниях ЭЭУ показали удовлетворительные результаты.

Американская фирма ЮТК разработала демонстрационную ЭЭС мощностью 4,8 МВт [95, с. 1129-1138; 97, с. 55; 125; 126, с. 343]. Схему ЭЭС можно представить в виде трех блоков: ЭХГ, преобразователя постоянного тока в переменный и блока подготовки топлива. Блок ЭХГ состоит из 20 модулей по 250 кВт каждый (450 ТЭ в модуле). Электроды ТЭ (табл. 2.5, поз. 7) имеют площадь 0,34 м². Соответственно плотность мощности ТЭ равна 1,63 кВт/м² ($J_r = 2,5$ кА/м² при напряжении 0,65 В). Температура 190°C, охлаждение водяное (двухфазное: вода-пар и др.). Схема ЭЭС приведена на рис. 2.18. Топливо-нафта или природный газ после десульфуризации в аппарате 4 и смешения с паром поступает в конвертор 10, затем в шифт-реактор 14 для конверсии СО, а смесь СО₂ и Н₂ - в ЭХГ 16. Продукты анодного окисления, отдав тепло в теплообменнике 12, разделяются в конденсаторе 13 на воду и газы. Вода идет в систему водоподготовки 21, а газы через теплообменники - в дожигатель 9, тепло которого используется для конверсии топлива. Воздух турбокомпрессором 5 подается под давлением 0,34 МПа в конвертор, горелки и в ЭХГ, затем через систему теплообменников сбрасывается в атмосферу. ЭЭС имеет контур водяного охла-

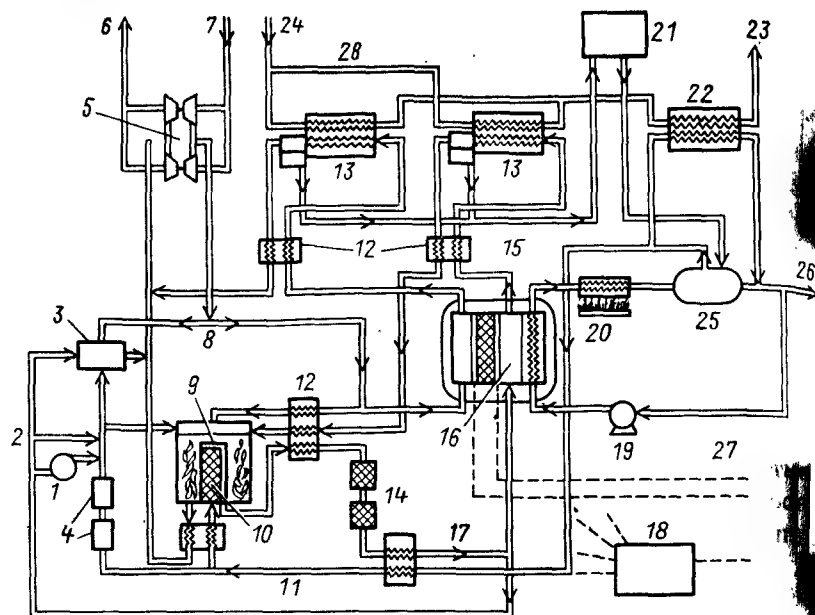


Рис. 2.18. Схема ЭЭС на основе ТЭФКЭ мощностью 4800 кВт (элект.) [126, с. 343]

1 - вентилятор системы рециркуляции; 2 - топливо; 3, 9 и 20 - горелки; 4 - де-сульфуризатор; 5 - турбокомпрессор; 6 - выброс отработанного воздуха из горелки; 7 - подвод воздуха; 8 - выброс продуктов реакции из горелки; 10 - аппарат для конверсии топлива; 11 - пар; 12 и 22 - теплообменники; 13 - конденсатор; 14 - аппарат конверсии СО (шифт-реактор); 15 - продукты анодных реакций ТЭ; 16 - ЭХГ; 17 - H₂ + СО; 18 - система автоматики; 19 - насос охлаждающей воды; 21 - система водоподготовки; 23 - вывод на охлаждающую башню; 24 - ввод от башни охлаждения; 25 - сепаратор; 26 - ввод воды из системы водоподготовки; 27 - охлаждающая вода; 28 - водно-гликолевая смесь

дения (19, 20, 25-27), автоматики (18), рециркуляции топлива и пусковую горелку 3. Газы, подаваемые в ЭХГ, имеют состав (в мольных долях): 0,7 H₂, 0,29 СО₂ и СО ≤ 0,01. Суммарное содержание серы в топливе, поступающем в ЭХГ, не должно превышать 30 частей на миллион (аммиака - 1 часть на миллион). Мощность ЭЭС на переменном токе равна 4,5 МВт (потери при инверсии 0,3 МВт).

Эта демонстрационная ЭЭС была смонтирована в Японии около Токио и испытывалась с 1983 по 1985 г. [53; 124], вырабатывая за это время 5,4 ГВт · ч электроэнергии. Средний расход условного топлива составил 324 г/(кВт · ч) (КПД 38%) в режиме переменной мощности (от 25 до 100%). Проводились многократные (50 раз) остановки и запуски ЭЭС, время запуска из холодного состояния - 4 ч. Так как установка демонстрационная, то

точно определить капитальные затраты трудно. По оценкам японских и американских специалистов они лежат в пределах 2000-3000 долл/кВт (цены 1983 г.).

На базе ЭЭС мощностью 4,8 МВт фирма "Интернешенел Фюел Селл" (США, Япония) разработала прототип коммерческой ЭЭС мощностью 11 МВт [128]. Габаритная площадь поверхности электродов ТЭ увеличена до 1 м², рабочая температура до 210°C, давление до 0,8 МПа, удельная мощность ТЭ возросла до 1,94 кВт/м² ($J_T = 2,7$ кА/м² при напряжении 0,72 В). Характеристики ЭЭС приведены в табл. 2.11 (поз. 7). В ЭЭС могут использоваться природный газ, нефть и очищенные продукты газификации угля. Ресурс установки оценивается в 20 лет. Капитальные затраты на первые 23 установки оцениваются в 2500-3000 долл/кВт (цены 1983 г.), в перспективе планируется их снизить до 770 долл/кВт. Установка обладает высокой маневренностью, темп изменения мощности 1 МВт/с. Содержание вредных выбросов значительно ниже норм, установленных в США. Расход топлива (в пересчете на условное) - 300 г/(кВт · ч), т.е. КПД равен 41 %. По результатам анализа ЭЭС мощностью 11 МВт были рассмотрены характеристики более мощных ЭЭС (150-200 МВт) [86, с. 1259-1265]. При массовом производстве капитальная стоимость более мощных ЭЭС будет на 15% ниже стоимости ЭЭС мощностью 11 МВт. Так, удельные капитальные затраты на ЭЭС мощностью 130 МВт в зависимости от вида топлива оцениваются в пределах 700-900 долл/кВт (1984 г.). Площадь земли, занимаемая более мощной установкой, на единицу мощности в 5 раз ниже, чем у ЭЭС 11 МВт.

Американская фирма "Вестингауз" разрабатывает ЭЭС мощностью 7,5 МВт, которая предназначена для работы на природном газе, нефти и продуктах газификации угля [95, с. 1163; 125]. Блок ЭХГ состоит из 20 модулей мощностью по 357 кВт каждый, соединенных электрически и гидравлически параллельно. При температуре 190°C, давлении 0,48 кПа и при степени окисления водорода в ТЭ до 80% ТЭ имеет плотность тока 2,7 кА/м² при напряжении 0,69 В. Каждый модуль состоит из 419 ТЭ, объединенных в четыре пакета, и обеспечивает ток 350 А и напряжение 1070 В. Модуль представляет собой цилиндр высотой 3,5 м, диаметром 1,67 м и массой 6 т (удельная мощность модуля 62,5 Вт/кг и 12,1 кВт/м³). Охлаждение ЭХГ - воздушное, через специальные каналы, находящиеся в биполярных пластинах, разделяющих группы по пять ТЭ. Мощность ЭЭС

на переменном токе 7,2 МВт, мощность установки для собственных нужд 0,25 МВт полезная мощность на переменном токе 6,95 МВт. Характеристики ЭЭС приведены в табл. 2.11 (поз. 8). Планировались в 1988 г. испытания двух ЭЭС в Калифорнии [45, с. 1–6]. Капитальные затраты двух ЭЭС оцениваются 1500–2000 долл/кВт (по курсу 1985 г.), в перспективе ожидается снижение до 770–1000 долл/кВт. Упрощенная схема ЭЭС приведена на рис. 2.19.

Рассмотрены два варианта ЭЭС, работающих на продуктах газификации угля [95, с. 1163–1167]. В одном из них тепло, генерируемое в ЭХГ, и энергию дожигания топлива после ЭХГ используют для газификации угля. В этом случае расход топлива (в пересчете на условное) составляет 307 г/(кВт · ч) (КПД – 40%). Во втором варианте теплоту, генерируемую в ЭХГ, и энергию дожигания топлива после ЭХГ используют для генерации электроэнергии в турбогенераторе (1,178 МВт), расход топлива составляет 337 г/(кВт · ч) (КПД – 37,5%).

Японские фирмы разрабатывают ЭЭС мощностью 10 МВт и 30 МВт [56; 124]. На первом этапе изготовлены и с 1986 г. испытываются две ЭЭС мощностью 1 МВт, работающие на природном газе. Первая ЭЭС имеет рабочую температуру 190°C и давление

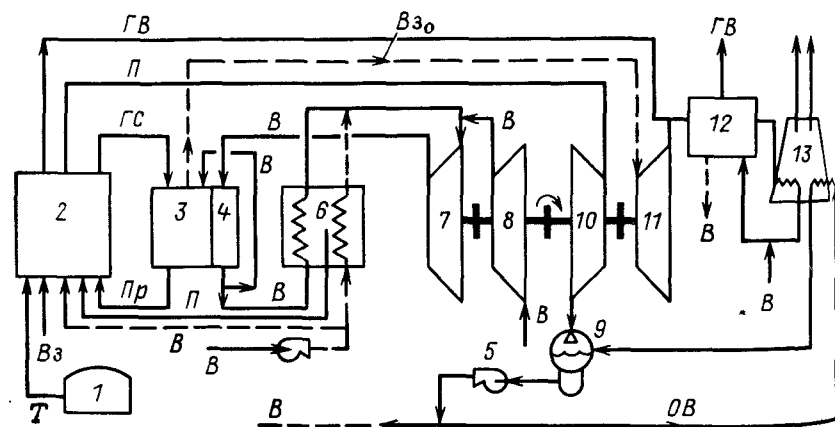


Рис. 2.19. Схемы ЭЭС фирмы "Вестингауз" мощностью 7,5 МВт:

1 – хранилище топлива; 2 – устройство для подготовки топлива; 3 – ЭХГ; 4 – теплообменники ЭХГ; 5 – насос; 6 – парогенератор; 7 – циркулятор воздуха; 8 – компрессор; 9 – насос; 10 – паровая турбина; 11 – расширитель; 12 – сепаратор; 13 – охлаждающая башня; Т – топливо; ВЗ – воздух; ВЗО – обедненный кислородом воздух; В – вода; П – продукты анодной реакции; ГС – газовая смесь для ЭХГ; ГВ – газообразные выбросы; ОВ – охлаждающая вода

0,4 МПа. Она полностью автоматизирована и имеет КПД 40%. Вторая ЭЭС работает при температуре 205°C, давлении 0,6 МПа и имеет КПД 42%. ЭЭС обслуживает один оператор. Время запуска ЭЭС из холодного состояния составляет 4 ч. Станция может работать в режиме переменной нагрузки (от 25 до 100%). Ресурс оценивается в 40 000 ч. Вредные выбросы на ЭЭС существенно ниже нормы (SO_2 – 0,1 частей на миллион, NO_x – 20 частей на миллион или $<0,1$ г/(кВт · ч)). Шум меньше 55 дБ.

Разработаны проекты ЭЭС мощностью 10 и 30 МВт. Трехэтажное здание ЭЭС будет занимать площадь 2200 м² (220 м²/МВт) при мощности 10 МВт и 3150 м² (105 м²/МВт) при мощности 30 МВт.

2.8.4. Электрохимические электростанции на основе ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом. Разработка ЭЭС на основе высокотемпературных карбонатных электролитов (ТЭРКЭ) находится на стадии технико-экономических оценок различных схем ЭЭС, сравнения ЭЭС с другими ЭС и ЭУ и создания пилотных установок. К концу 80-х годов были созданы и испытаны ЭХГ мощностью до 100 кВт [57; 95, с. 1195–1204; 97, с. 25–31; 99; 122, с. 1619–1623; 134]. Ресурс ЭХГ мощностью 2 кВт достиг 5000 ч [134].

При технико-экономических оценках ЭЭС в качестве топлива рассматриваются природный газ и уголь.

На рис. 2.20 приведена схема проектируемой ЭЭС, в которой предусмотрена конверсия природного газа [122, с. 1619–1623]. Топливо после подогрева и обессеривания поступает при температуре 850–960°C в конвертор, откуда продукты реакции при температуре 540°C направляются в ЭХГ. Непрореагировавшее в ТЭ топливо, выходящее из ТЭ при температуре 700°C, после охлаждения в теплообменниках, парогенераторе и конденсаторе и отделения воды в сепараторе подается в дожигатель. Теплота горения используется для конверсии исходного топлива. Воздух для ЭХГ и дожигателя подается компрессором через теплообменники. К воздуху для ТЭРКЭ необходимо добавлять диоксид углерода, поэтому продукты горения топлива в дожигателе, обогащенные CO_2 , добавляются к воздуху, подаваемому в ЭХГ. Катодные газы после ЭХГ поступают в газовую турбину и после теплообменников и охлаждающей башни сбрасываются в атмосферу. Результаты термодинамических расчетов КПД ЭЭС под давлением системы 0,68 МПа, с учетом

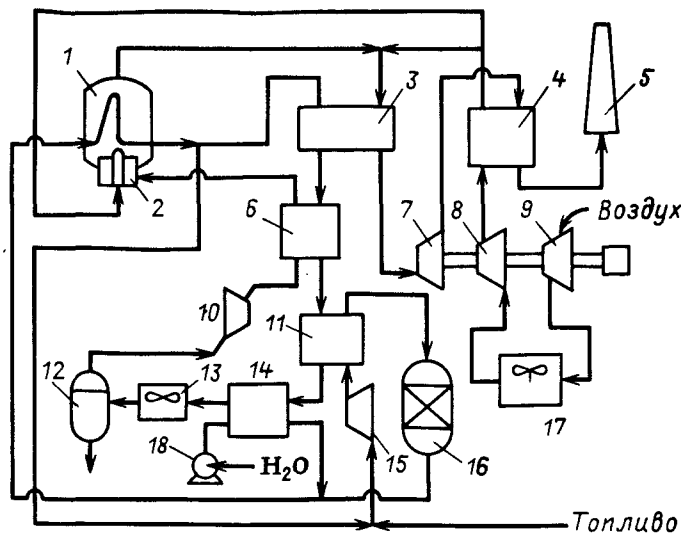


Рис. 2.20. Схема проектируемой ЭЭС на основе ТЭРКЭ [122, с. 1619]:

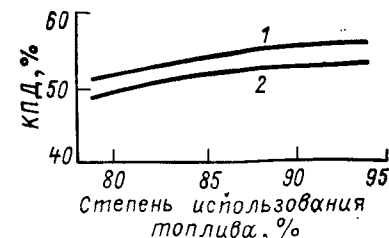
1 — конвертор природного газа; 2 — дожигатель; 3 — ЭХГ; 4 — подогреватель воздуха; 5 — градирня; 6, 11, 17 — теплообменники; 7 — турбина; 8, 9, 10, 15 — компрессоры; 12 — сепаратор воды; 13 — конденсатор; 14 — парогенератор; 16 — десульфуратор; 18 — насос

достигнутых характеристик ТЭ, показали, что суммарный электрический КПД ЭЭС достигает 50%, причем 3/4 энергии получают в ЭХГ, а 1/4 — в турбине.

Более простой будет схема ЭЭС на базе ТЭРКЭ с внутренней конверсией (в ТЭ) природного газа [122, с. 1619–1623; 170, с. 172–175]. Из рис. 2.21 видно, что суммарный КПД ЭЭС по данной схеме при высокой степени электрохимического использования топлива может превышать 50%. Авторы работы [57, с. 470–473] считают, что ЭЭС с предварительной конверсией газа рациональна для мощности выше 100 МВт, при более низких мощностях более рациональна схема с внутренней конверсией топлива.

Разрабатываются также схемы ЭЭС на основе ТЭРКЭ, в которых предусмотрены газификация угля и турбомашинный цикл. Термодинамический анализ показал, что общий КПД может достигать 50% в случае ЭЭС с паровой турбиной и 45% в случае ЭЭС с газовой турбиной. Расход воды оценивается в $1,5 \text{ м}^3/(\text{МВт} \cdot \text{ч})$ в случае с паровой турбиной и $0,3 \text{ м}^3/(\text{МВт} \cdot \text{ч})$ в случае ЭЭС газовой турбиной. Ожидается, что в 90-х годах будут созданы коммерческие ЭЭС мощностью от десятков до сотен мегаватт, работающие на угле и природном газе.

Рис. 2.21. Зависимость КПД ЭХГ и КПД ЭЭС на основе ТЭРКЭ с внутренней конверсией газа от степени электрохимического использования газа в ТЭ:
1 — КПД ЭХГ; 2 — эффективный КПД ЭЭС



Так как пока еще нет ни ЭЭС, ни пилотных ЭХГ, дать им точные экономические оценки не представляется возможным. Прогнозные экономические оценки показывают, что удельные капитальные затраты в будущем ЭЭС составят 1000–1400 долл/кВт (в ценах 1980 г.) [95, с. 1195; 96, с. 25–31; 98, с. 695–702; 170, с. 172–175]. Приведенные затраты оцениваются в пределах 0,043–0,084 долл/(кВт · ч).

2.8.5. ЭЭС на основе топливных элементов с твердооксидными электролитами (ТЭТОЭ). Разработка ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ с твердооксидными электролитами (ТЭТОЭ) находится на стадии технико-экономических оценок различных схем ЭЭС и лабораторных исследований макетов ЭХГ.

К середине 80-х годов были созданы и испытаны ЭХГ мощностью 0,4–1,0 кВт [97, с. 165–168; 134; 136, с. 827–832]. Модуль мощностью 400 Вт, состоящий из 24 элементов, испытан в течение 9000 ч. Собрана ЭЭУ мощностью 5 кВт [148].

В [63] был проведен термодинамический анализ ЭЭС на основе ТЭТОЭ с предварительной конверсией метана. Упрощенная схема ЭЭС представлена на рис. 2.22. Метан после подогрева горячими продуктами, поступающими из дожигателя, подается на конверсию, а продукты конверсии метана — в ЭХГ.

Горячие анодные газы разделяются на две части. Одна часть анодных газов поступает в конвертор, в котором CH_4 взаимодействует с H_2O и CO_2 , образуя H_2 и CO . Другая часть газов подается в дожигатель, продукты горения идут на подогрев исходного газа и на генерацию пара в парогенераторе. Воздух после подогрева поступает в ЭХГ и в дожигатель анодных газов. Теплота катодных газов ТЭ используется для генерации и перегрева пара. После охлаждения катодные газы сбрасываются в атмосферу.

Как показал термодинамический анализ ЭЭС с данной схемой, эффективный электрический КПД может достигать

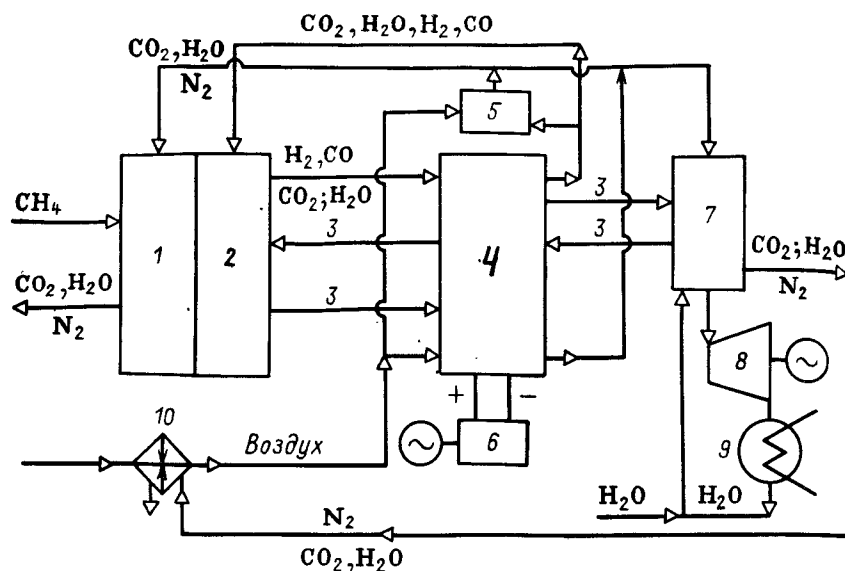


Рис. 2.22. Упрощенная схема ЭЭС на основе ТЭТОЭ:

1 – теплообменник конвертора; 2 – конвертор; 3 – теплоноситель; 4 – ЭХГ; 5 – дожигатель; 6 – инвертор; 7 – парогенератор; 8 – паровая турбина; 9 – конденсатор; 10 – теплообменник.

54–57% и слабо зависит от степени электрохимического использования топлива в ТЭ (рис. 2.23).

Расчетные значения расхода топлива (в пересчете на условное) 227–215 г/(кВт·ч). Основные потери энергии, %: в паротурбинном цикле – 25,6 на собственные нужды ЭЭС (включая нагрев воздуха) 9, с отходящими газами – 4,6, на излучение тепла в окружающую среду – 4,4 на преобразование постоянного тока в переменный – 2. При использовании тепла ЭЭС для теплоснабжения и теплофикации суммарный КПД ЭЭС превышает 80%.

На рис. 2.24 представлена разработанная американской фирмой "Вестингауз" схема ЭЭС на основе ТЭТОЭ.

Рис. 2.23. Зависимость КПД ЭЭС на основе ТЭТОЭ от степени электрохимического использования топлива (γ) при различных значениях J , кА/м^2 : 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5

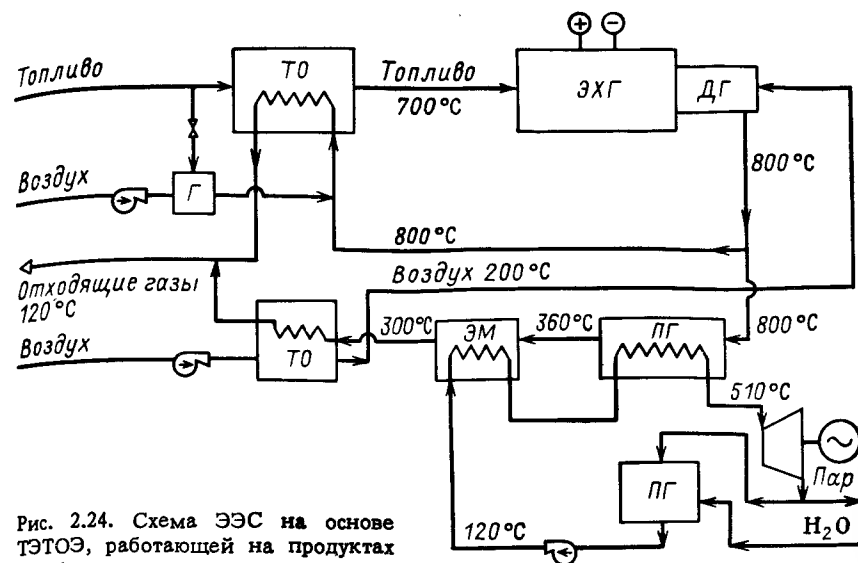
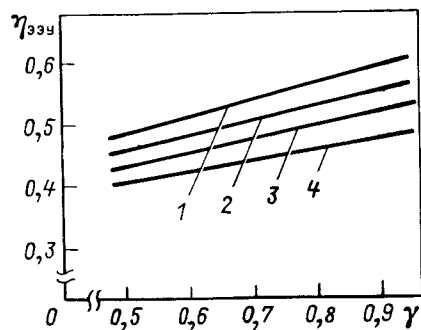


Рис. 2.24. Схема ЭЭС на основе ТЭТОЭ, работающей на продуктах газификации угля

Очищенные продукты газификации угля в теплообменнике нагреваются до 700°C и поступают в ЭХГ, непрореагировавшее топливо дожигается в дожигателе ДГ, продукты горения поступают в парогенератор ПГ, экономайзер ЭМ, теплообменники и сбрасывается в атмосферу. Подогретый воздух подается в дожигатель и в ЭХГ, а затем после отдачи тепла в теплообменниках ТЭТОЭ сбрасывается в атмосферу. Вода из системы водоподготовки поступает в паротурбинный цикл, в котором генерируется электроэнергия, а в случае необходимости и тепло. В схеме предусмотрена горелка Г для запуска ЭЭС.

Прогнозные оценки показывают, что электрический КПД ЭЭС на природном газе в перспективе может достигать 60%, а на угле – 55–56%.

Прогнозные экономические оценки указывают, что капитальные затраты будут составлять 1000–1500 долл/кВт (в ценах 1982 г.), а приведенные затраты – 4–6 центов/(кВт·ч).

2.8.6. Перспектива развития ЭЭУ и ЭЭС. В 80-х годах велась разработка ЭЭУ и ЭЭС трех поколений.

Первое поколение ЭЭУ и ЭЭС базировалось на низко- и среднетемпературных ТЭ.

Установки на базе ТЭ с щелочным электролитом требуют чистого водорода и кислорода. Они нашли применение в космической технике, могут также применяться для электромобиля и

в системах аккумулирования энергии. Разработаны и испытаны ЭЭУ мощностью до 100 кВт, с ресурсом до 5000 ч. Удельная мощность ЭХГ достигла 50–60 Вт/кг. Так как ЭХГ имеют блочный характер, то могут быть созданы ЭЭУ мощностью до сотен мегаватт. Удельная мощность может быть увеличена в 3–5 раз за счет улучшения параметров ЭХГ и уменьшения доли массы вспомогательных систем.

За счет совершенствования технологии и конструкций, применения новых материалов и автоматического поддержания оптимального режима работы ЭЭУ можно увеличить ресурс на порядок. В перспективе возможно создание ЭЭУ без платиновых катализаторов. Однако такое совершенствование возможно лишь при интенсивных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах.

На основе ТЭФКЭ созданы и испытаны ЭЭУ и ЭЭС мощностью 0,04–4,8 МВт с ресурсом до 40 000 ч, КПД при работе на природном газе и нефти составляет 37–41% (электрический) и 70–80% (суммарный); капитальные затраты оцениваются в пределах 1600–3000 долл/кВт.

Разрабатываются ЭЭС мощностью 7,5–11 МВт. Планируется увеличение ресурса ЭЭС до 20 лет, КПД – до 41–42% и снижение капитальных затрат до 800–1000 долл/кВт.

Второе поколение ЭЭС базируется на высокотемпературных ТЭРКЭ. Разработаны и испытаны ЭХГ мощностью до 100 кВт. Планируется создание к середине 90-х годов ЭЭС мощностью десятки и сотни мегаватт с электрическим КПД 45–50%, с капитальными затратами 1000–1400 долл/кВт.

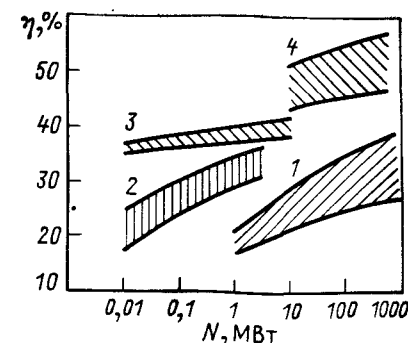
Третье поколение ЭЭС базируется на высокотемпературных ТЭТОЭ. Разработаны и испытаны макеты ЭХГ мощностью до 1 кВт. Планируется создание к 2000 г. ЭЭС мощностью несколько мегаватт с электрическим КПД выше 50% и капитальными затратами 1000–1500 долл/кВт.

2.9. СРАВНЕНИЕ ЭЭУ И ЭЭС С ДРУГИМИ ЭНЕРГОУСТАНОВКАМИ И ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯМИ

2.9.1. *КПД и удельный расход топлива.* Как видно из рис. 2.25, электрический КПД ТЭС и ГТУ на 10–20% ниже КПД ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ и на 5–10% ниже КПД ЭЭС на основе ТЭФКЭ. КПД дизель-генератора на 10–15% ниже КПД ЭЭУ на основе ТЭФКЭ. Соответственно удельный расход топ-

рис. 2.25. Зависимость КПД энергоустановок и электростанций от их номинальной мощности:

1 – ТЭС и ГТУ; 2 – дизель-генераторы; 3 – ЭЭС на основе ТЭФКЭ; 4 – ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ



лива на ЭЭС ниже расхода топлива на других энергоустановках (табл. 2.12) [7; 26, т. 2, с. 48; 101, с. 695–702; 111; 113; 114; 140], поэтому при использовании ЭЭС появляется возможность экономии значительного количества топлива. Из рис. 2.25 также следует, что КПД ЭЭС и ЭЭУ в меньшей степени зависят от установленной мощности, чем КПД других установок. Так, разница КПД установок мощностью 1000 и 40 кВт составляет 2,5% у ЭЭУ и 10% у дизель-генератора.

При одной и той же мощности КПД ЭЭУ и ЭЭС менее чувствительны к изменению нагрузки, чем КПД других установок. Например, при уменьшении нагрузки со 100 до 30% номинальной КПД ЭЭУ либо не изменится, либо изменится на 3–5%, в то время как КПД газовых турбин уменьшится в 1,5–2,5 раза.

Электрохимические энергоустановки и электростанции могут генерировать не только электрическую энергию, но и тепло. Суммарный КПД в этом случае составляет 60–75% на

Таблица 2.12. Удельный расход топлива (в пересчете на условное топливо) b_3

Вид энергоустановки или электростанции	Топливо	Мощность, кВт	b_3 , г/(кВт·ч)
Дизель-генератор	Дизельное топливо	0,1–10	360–610
Газовая турбина	Природный газ	20–100	450–550
ЭЭУ на основе ТЭФКЭ	То же	0,01–10	300–340
ТЭС	Уголь	800–2400	330–345
	То же	100–500	400–600
	Природный газ	600–1200	315–335
ЭЭС на основе высоко-	Уголь	100–700	230–270
температурных ТЭ	Природный газ	100–700	210–250

ЭЭУ и ЭЭС с ТЭФКЭ и 75–85% на ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ, т.е. суммарный КПД электрохимической теплоцентрали будет выше КПД ТЭЦ. Соотношение электрической и тепловой мощностей у ЭЭУ и ЭЭС (1 : 1) выше, чем у ТЭЦ.

К достоинствам ЭЭУ и ЭЭС следует также отнести малый расход топлива при холостой работе (примерно 1% от расхода при полной нагрузке).

В ЭЭУ и ЭЭС можно использовать различные виды топлива: природный газ, метанол, этанол, биогаз, пропан, нефть, продукты газификации угля.

2.9.2. Экологические характеристики. По сравнению с энергоустановками, в которых происходит преобразование химической энергии в тепловую, а затем – в электрическую (ТЭС, ГТУ, дизель-генераторы), ЭЭУ и ЭЭС имеют улучшенные характеристики по следующим причинам:

1. В ТЭ не происходит прямого взаимодействия топлива и окислителя, которое в тепловых машинах приводит к цепным реакциям образования вредных продуктов [142, 143].

2. В ТЭ не может использоваться топливо, содержащее серу, мышьяк, ртуть и другие яды. В связи с этим ЭЭУ и ЭЭС, работающие на природных видах топлива, обязательно включают подсистему подготовки и очистки топлива. Это предотвращает выброс топливными элементами в атмосферу соединений серы и металлов.

3. Основное загрязнение окружающей среды, вызываемое ЭЭУ и ЭЭС, обусловлено подсистемой подготовки и очистки топлива. На современном уровне развития техники и технологии имеет возможность создать аппараты в герметичном исполнении, а процессы – по принципу малоотходной технологии. Это удорожает ЭЭС, но обеспечивает экологическую чистоту.

4. Процессы в ТЭ не требуют технологической воды. Наоборот, в ТЭ образуется вода, которая может быть использована для питья, гигиенических нужд и технологических целей, например для конверсии топлива и теплоснабжения.

В современных ЭЭС, как правило, используется воздушное охлаждение, поэтому отпадает необходимость в охлаждающей воде. Потребность в охлаждающей воде возникает при использовании в ЭЭС конечного цикла – паровых или газовых турбин. Однако мощность конечного цикла составляет 10–25% общей мощности ЭЭС, соответственно и потребление охлаждающей воды в 4–10 раз ниже. Таким образом, ЭЭС потребляют сравни-

тельно небольшое количество воды или практически ее не потребляют. Соответственно ЭЭС значительно меньше загрязняет гидросферу, чем ТЭС.

5. Топливные элементы не имеют движущихся частей, поэтому не вызывают шума. Шум в ЭЭС вызывают компрессоры, насосы, а также турбина конечного цикла. Однако мощность конечного цикла невелика, поэтому уровень шума на ЭЭС ниже, чем на ТЭС. По сравнению с ГТУ одинаковой мощности уровень шума на ЭЭС в 3–4 раза ниже.

6. В связи с более высоким КПД ЭЭС, чем ТЭС, существенно ниже уровень выделения тепла в атмосферу, меньше тепловое загрязнение атмосферы и ниже удельный выброс CO_2 . Так как в ЭЭС, в основном, используется воздушное охлаждение, то ЭЭС оказывает существенно меньшее, чем ТЭС, тепловое воздействие на гидросферу.

В табл. 2.13, составленной на основании опубликованных данных [42; 86, с. 1259–1265; 114; 124; 126, с. 342; 142–145; 152], приведены экологические характеристики энергоустановок. В связи с отсутствием большого опыта эксплуатации мощных ЭЭС данные для них имеют оценочный характер и приводятся для сравнения. В табл. 2.13 также приведены суммарные нормализованные (приведенные) значения вредных выбросов [52], $\bar{M}$, которые рассчитывались по уравнению

$$\bar{M} = \sum A_i M_i, \quad (2.73)$$

где M_i – выбросы i -го компонента; A_i – индексы нормализации.

В соответствии с [52], A_i для CO равно 1, C_nH_m – 2, SO_2 – 16,5, NO_x – 41, для золы – 70, твердых частиц дизелей – 200, соединений ртути и свинца – $2,2 \cdot 10^4$, бенз(а)пирена – $1,3 \cdot 10^6$.

Как видно из таблицы, нормализованные (приведенные) суммарные загрязнения атмосферы вредными выбросами ГТУ и дизель-генераторами на 2–2,5 порядка, а ТЭС на 1–2 порядка выше, чем ЭЭС. Расходы воды на ЭЭС в 4–5 раз меньше, чем на ТЭС. Выделение тепла от ЭЭС в 2 раза меньше, чем от дизель-генератора и от ГТУ и в 1,5 раза меньше, чем от ТЭС.

Кроме того, удельный выброс диоксида углерода ЭЭУ в 1,5–2 раза меньше, чем от тепловых ЭУ и ТЭС. Например, конденсационная ТЭС мощностью 2400 МВт, работающая на донецком угле с зольностью 23% и содержанием серы 1,7% (массовые

Таблица 2.13 Экологическое воздействие

Энерго-установка или станция	Топливо	Выброс в атмосферу, г/(кВт·ч)		
		SO ₂	NO _x	C _n H _m
ТЭС	Природный газ	10 ⁻¹ –10 ⁻³	1–2	1–2
	Уголь	13–17	2–4	8–10
ГТУ	Природный газ	10 ⁻¹	1–30	0,5–50
Дизель-генератор ЭЭС	Дизельное	2–4	1–8	2–4
	Природный газ	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	0,05–0,12	10 ⁻² –10 ⁻¹
	Уголь	0,3–0,9	0,05–0,12	Следы

*БП – бензпирен (второе принятое наименование – бензапирен).

**Значение относится к выработке электрической энергии.

доли) при золоудалении 99%, потребляет в сутки, т: угля 25 000, кислорода 19 680, воды 8 060; выбрасывает, т: SO₂ – 816, NO_x – 225, золы – 48; выделяет теплоту – 4,4 млн. ГДж.

ЭЭС такой же мощности, работающая на таком же топливе, будет потреблять в сутки, т: угля – 16 960, кислорода – 12 440 и воды – 1610, т.е. экономит 5480 т угля, 7240 т кислорода и 6450 т воды. Выбросы от ЭЭС составят, т: SO₂ – 220, NO_x – 24, твердых частиц – 5, тепла – 2,9 млн. ГДж. Соответственно уменьшится выброс SO₂ (596 т), NO_x (201 т), твердых частиц (43 т); выделения, тепла составят 1,5 млн. ГДж.

Благодаря экологической чистоте ЭЭУ могут сооружаться непосредственно около объектов энергоснабжения, что сокращает потери энергии на передачу и распределение, исключает линии электропередач и теплотрасс, обеспечивает более гибкое управление энергоснабжением. Благодаря малому потреблению воды ЭЭС не требуют привязки к крупным рекам или водоемам, что облегчает выбор места строительства.

энергоустановок на окружающую среду

CO	Твердые частицы	Суммарные приведенные выбросы М	Расход воды, м ³ /(МВт·ч)	Выделение тепла, МДж/(кВт·ч)**	Прочие воздействия
Следы	0,02–0,05	40–90	110–160	9–9,5	–
10 ⁻²	0,4–0,9	350–520	110–160	9,5–10	Выброс металлов, например Hg – 10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴ г/(кВт·ч)
1–6	0,1–0,5	230–1440	10–15	11–13	Выброс БП* 10 ⁻² г/(кВт·ч), шум 150–160 дБ
1–5	1–3,5	250–1020	–	12–14	Выброс сажи, масла
10 ⁻¹	0,0–10 ⁻⁵	2–5	0–40	6–9	–
10 ⁻¹	0,0–0,2	4–30	0–40	6–7	–

2.9.3. Экономические показатели и особенности ЭЭУ и ЭЭС. Точное сравнение экономических характеристик ЭЭУ и ЭЭС с характеристиками других энергоустановок и станций затруднено из-за отсутствия опыта длительной эксплуатации ЭЭС, изменения этих показателей во времени из-за инфляции и других причин. Так, реальные капитальные затраты на КЭС, ТЭС и ГЭС в настоящее время существенно превышают затраты, приведенные в табл. 2.14 на основании справочных данных [110].

Анализ опубликованных данных [35, т. 2, с. 48; 86, с. 1253–1265; 95, с. 1163; 98, с. 699–702; 97, с. 85; 110, 111, 113; 114; 128; 155, с. 233–238], а также собственные оценки показывают, что капитальные затраты на первые образцы ЭЭУ и ЭЭС на основе ТЭ в 2,5–3 раза выше, чем на ТЭС, в 2–2,5 раза выше, чем на ТЭС (табл. 2.14).

Прогноз оценки показывают, что при массовом производстве усовершенствованных ЭЭУ и ЭЭС капитальные затраты на них

Таблица 2.14. Капитальные затраты на энергоустановки и электростанции

Энергоустановки и электростанции	Мощность электрическая, МВт	Топливо	Капитальные затраты	
			долл/кВт	руб/кВт
Конденсационная ЭС	500–1000 500–1000	Уголь Природный газ	800–1000 700–750	180–220 160–180
ТЭЦ	200–600 200–600	Уголь Природный газ	— —	225–300 200–250
ГТУ ГЭС	100 1000	То же —	300–450 800–1000	100–120 400
Энергоустановка на основе ТЭФКЭ:				
единичный образец	1–10	Природный газ	2000–3000	500–700*
массовое производство	1–50	То же	800–1500*	250–400*
Электростанция на основе высокотемпературных ТЭ массового производства	25–600*	Уголь Природный газ	1000–1400* 800–1200*	300–400* 200–300*

*Прогноз.

снизятся и будут соизмеримы со стоимостью ТЭС или, в худшем случае, в 1,5 раза превысят капитальные затраты на ТЭС (табл. 2.14).

Однако благодаря блочному характеру ЭЭС сроки их строительства короче сроков строительства ТЭС; ЭЭС может быть изготовлена, доставлена и смонтирована за два-три года [144]. Строительство первой ЭЭС в Японии продолжалось 1,5 года. Установленную мощность ЭЭС легко увеличить путем добавления новых блоков. С помощью блоков можно создавать ЭЭС различной мощности – от десятков киловатт до сотен мегаватт. Блочный характер ЭЭС позволяет полнее использовать объем здания и площадь земли. Например, площадь, занимаемая ЭЭС мощностью 4,8 МВт, равна 240 м²/МВт (при высоте здания не выше 6 м). Проектируемые ЭЭС мощностью 10–30 МВт занимают площадь порядка 100–200 м²/МВт [56; 126, с. 343], в то время как площадь, занимаемая ТЭС и ТЭЦ, составляет 100–600 м²/МВт [140].

Блочный характер ЭЭС упрощает их эксплуатацию и ремонт, а их автоматизация уменьшает штатный коэффициент. Установки малой мощности (до 200 кВт) могут вообще работать в автоматическом режиме без оператора. Обслуживание ЭЭС и ЭЭС заключается, в основном, в периодической замене отдельных блоков, у которых закончился срок службы. Следует также отметить, что благодаря экологической чистоте, малой зависимости КПД от установленной мощности и нагрузки, возможности генерации электрической энергии и тепла ЭЭС и ЭЭС могут устанавливаться недалеко от потребителя, в связи с чем уменьшаются капитальные затраты на электрические и тепловые сети. Наконец, ЭЭС обладают высокой маневренностью, поэтому могут работать в режиме переменной нагрузки.

Высокие капитальные затраты на ЭЭС в значительной мере обусловлены затратами на подготовку топлива, которые составляют от 15 до 30% от затрат на ЭЭС. Однако высокие затраты обеспечивают экологическую чистоту окружающей среде, что в конечном счете экономически выгодно обществу. Поэтому при технико-экономическом сравнении ЭЭС с ТЭС и другими тепловыми установками необходимо сравнивать экологический ущерб, наносимый окружающей среде.

По оценкам зарубежных специалистов [76; 86, с. 3–8; 175, с. 110] ущерб от вредных выбросов ТЭС весьма высок. Так, в случае угольных ТЭС он оценивается в 210 марок/ГДж (0,075 марок/(кВт·ч) и 10 долл/ГДж (0,036 долл/(кВт·ч)).

Автором были проведены оценки экономического ущерба ТЭС, работающих на угле, и ГТУ, работающих на природном газе в пиковом режиме, по принятой в нашей стране методике расчета убытка от загрязнения окружающей среды [52]. При этом были использованы данные А.Я. Столяревского и А.В. Чуvelева об ущербе, отнесенном к единице массы суммарного нормализованного выброса (4,8 руб/т) [86, с. 94–120]. На основании данных табл. 2.13 получаем, что убытки от загрязнения воздушного пространства составляют для ТЭС 0,2–0,25 коп/(кВт·ч), т.е. 10–15% от приведенных затрат на базовую энергию, а для ГТУ – 0,8–1 коп/(кВт·ч), т.е. около 15–20% от приведенных затрат на пиковую энергию. Близкие данные получены Бокрисом [76], по его оценке суммарный экономический ущерб от экологического воздействия угольной ТЭС соответствует 1/3 стоимости топлива. Новые оценки дают более высо-

кие значения экономического ущерба из-за вредных выбросов [175, с. 110].

2.10. ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЭУ И ЭЭС

2.10.1. Децентрализованное энергоснабжение с помощью ЭЭУ и ЭЭС. Факторами, способствующими применению ЭЭС и ЭЭУ, являются:

- высокие замыкающие затраты на топливо;
- высокие требования к экологической чистоте энергоустановок;
- необходимость комбинированного снабжения электроэнергией и теплом;
- работа в режиме переменных нагрузок (пиковые установки) и быстрых изменений нагрузок;
- невысокие установленные мощности;
- сложность в обеспечении водой.

При массовом производстве ЭЭУ и ЭЭС появится возможность принципиально нового подхода к развитию энергетики, заключающегося в том, что наряду с развитием централизованных систем энергоснабжения, увеличением мощностей блоков и электростанций может развиваться децентрализованная система энергоснабжения. Современная тенденция повышения мощностей электростанций, создание объединенных энергосистем и их укрупнение обеспечивают снижение расхода топлива, уменьшение вредного воздействия на окружающую среду, в конечном счете ведут к улучшению экономических показателей энергоснабжения. Однако у централизованного энергоснабжения с помощью мощных ЭС имеются и серьезные недостатки. По мере повышения мощности электростанций и укрупнения энергосистем резко повышаются требования к надежности станции и энергосистемам, так как аварии на мощных станциях или крупных системах могут принять характер национального бедствия. Например, авария в США в 1977 г. практически парализовала жизнь Нью-Йорка на 25 ч, ущерб от последствия аварии составил более 1 млрд. долл [157]. Примером очень крупной аварии служит авария на Чернобыльской АЭС.

Централизованное энергоснабжение требует значительных площадей земли, ценного металла для линий электропередач, которые к тому же далеко не безвредны для окружающей среды.

До создания ЭЭУ и ЭЭС возможностей децентрализованного энергоснабжения практически не было, так как КПД ТЭС при уменьшении мощности резко падает. Кроме того, сеть небольших ТЭС недалеко от потребителей сделала бы нашу жизнь невыносимой из-за загрязнения окружающей среды. Появление ЭЭУ и ЭЭС принципиально изменит ситуацию, так как КПД ЭЭС мало зависит от установленной мощности и слабо изменяется при изменении нагрузки; они могут эффективно работать в режиме переменной мощности, допуская значительные кратковременные перегрузки, оказывая малое воздействие на окружающую среду.

Кроме того, ЭЭУ и ЭЭС обеспечивают высокое качество вырабатываемой энергии. Наличие инверторов и стабилизаторов обеспечивает поддержание напряжения и частоты.

К основным особенностям децентрализованного энергоснабжения с помощью ЭЭС можно отнести следующие:

применение ЭЭУ и ЭЭС небольшой мощности, в основном 0,5–20 МВт;

установка ЭЭУ и ЭЭС недалеко от потребителя;

использование ЭЭУ и ЭЭС для снабжения электроэнергией и теплом;

использование ЭЭУ и ЭЭС у потребителей, работающих в переменном режиме мощности;

использование также ЭЭУ и ЭЭС для энергоснабжения небольших предприятий, особенно в случае потребности в постоянном токе и тепле.

Использование ЭЭУ и ЭЭС в децентрализованной системе энергоснабжения не исключает возможности их применения в централизованном энергоснабжении, однако такая возможность появится на втором или третьем этапе разработки ЭЭС, когда существенно снизятся капитальные затраты на их изготовление.

Реальная возможность использования ЭЭУ и ЭЭС должна быть обоснована технико-экономическим расчетом. В связи с этим рассмотрим технико-экономические показатели применения ЭЭУ и ЭЭС.

2.10.2. Уравнения для расчета эксплуатационных и годовых затрат. При технико-экономическом сравнении различных ЭЭУ использовался системный подход, т.е. рассчитывались годовые эксплуатационные и приведенные затраты на энергосистему, обеспечивающую потребителей электроэнергией и теплом.

Годовые эксплуатационные затраты в системе $Z_{\text{эк}}$ рассчитывались по уравнению

$$Z_{\text{эк}} = \sum_{ij} N_i \{ [\bar{K}_{3, \varepsilon i} \bar{\beta}_{\text{эк}, \varepsilon i} + \bar{K}_{3, ci} \bar{\beta}_{\text{эк}, ci}] + \tau_i [z_{\text{тп} i} (b_{\text{тп}, \varepsilon i} + b_{\text{тп}, \tau i}) + b_{\text{в} i} z_{\text{в} i}] \}, \quad (2.74)$$

$$\bar{\beta}_{\text{эк}} = \bar{\beta}_a + \bar{\beta}_{\text{зп}} + \bar{\beta}_{\text{пр}}, \quad (2.75)$$

где N_i – установленная мощность станции или энергоустановки; $\bar{\beta}_a$ – норма амортизационных отчислений; $\bar{\beta}_{\text{зп}}$ – вклад зарплаты в эксплуатационные расходы (доля от $\bar{K}_3$); $\bar{\beta}_{\text{пр}}$ – вклад прочих расходов в эксплуатационные расходы (доля от $\bar{K}_3$); $\bar{K}_3$ – удельные капитальные затраты на единицу установленной мощности (руб/кВт); $z_{\text{тп}}$ – замыкающие затраты на единицу массы условного топлива; $z_{\text{в}}$ – тариф на воду; τ – годовое время использования установленной мощности ЭУ или ЭС; b – удельный расход топлива или воды на единицу выработанной энергии.

Индексы соответствуют: i – типу энергоустановки или станции, j – режиму работы энергоустановки или станции (базисный, полупиковый, пиковый); индекс ε – электрическая (энергия, мощность); эк – эксплуатационные (затраты); т – тепло (тепловая); с – сети (электрические или тепловые); тп – топливо; в – вода.

Годовые приведенные затраты $Z_{\text{п}}$ рассчитывались по уравнению

$$Z_{\text{п}} = Z_{\text{эк}} + \sum_{ij} N_i (\bar{K}_{3, \varepsilon i} + \bar{K}_{3, ci}) H_0, \quad (2.76)$$

где H_0 – нормативный коэффициент или норма отчислений (для старой техники – 0,12, для новой – 0,15).

В соответствии с нормативами и опытом эксплуатации электростанций и энергоустановок [111, 113, 115, 140] принимались следующие значения коэффициентов вклада капитальных вложений в годовые расходы $\bar{\beta}_{\text{эк}}$: для ТЭС, ТЭЦ, ГТУ, ЭЭС и ЭЭУ – 0,1; тепловых сетей – 0,15; районных котельных – 0,14; дизель-генераторов – 0,15. Тариф на воду составлял 0,35 коп/м³.

В табл. 2.15 приведены замыкающие затраты в пересчете на условное топливо в соответствии со справочником [110]. В наших расчетах принимались средние значения величин, приведенных в табл. 2.15.

Таблица 2.15. Замыкающие затраты на топливо, руб/т

Регион	Природный газ	Мазут	Уголь	
			каменный	бурый
Западные и южные районы европейской части СССР	55–65	65–75	45–55	–
Урал, Поволжье	50–60	60–70	40–46	–
Сибирь	40–50	60–65	30–35	15–20 (канско-ачинский)
Средняя Азия, Казахстан	50–60	60–70	35–40	20–25 (экибастузский)
Восточные районы	55–65	70–75	45–55	–

Срок окупаемости $\tau_{\text{ок}}$ в годах рассчитывался по уравнению

$$\tau_{\text{ок}} = \frac{\sum_{ij} N_i (\bar{K}_{3, \varepsilon i} + \bar{K}_{3, ci})_{\text{нов}} - \sum_{ij} (\bar{K}_{3, \varepsilon i} + \bar{K}_{3, ci})_{\text{трад}}}{S_{\text{эк, нов}} - S_{\text{эк, трад}}}, \quad (2.77)$$

где – индексы "трад" и "нов" означают традиционную и новую системы ЭЭС и ЭЭУ.

К настоящему времени наметилось [7; 9; 11; 12; 18; 19; 35; 42; 121; 124; 159] пять основных областей применения ЭЭУ и ЭЭС: автономные энергоустановки малой мощности (0,01–10 МВт) для снабжения электроэнергией и теплом отдельных зданий, небольших промышленных и сельскохозяйственных предприятий, удаленных островов и т.д.;

промышленные ЭЭС мощностью 10–300 МВт, снабжающие предприятия электроэнергией и теплом;

энергоустановки мощностью 10–300 МВт для слежения за нагрузкой в энергосетях;

аварийные установки для АЭС и ТЭС, химических заводов, телефонных подстанций, газоперекачивающих станций и других областей;

транспортные энергоустановки.

В данной главе будут рассмотрены первые три области применения ЭЭУ и ЭЭС.

2.10.3. Автономные установки малой мощности (0,04–10 МВт) для снабжения электроэнергией и теплом. У большого числа потребителей электрической энергии имеются установки и

приборы небольшой суммарной мощности (до 10 МВт), для которых необходимы горячая вода для отопления и технологических нужд и природный газ для технологических нужд. К таким потребителям относятся больницы, предприятия питания и торговли, гостиницы и мотели, спорткомплексы, вузы, детские сады, общежития, жилые дома, небольшие предприятия, например прачечные, пекарни, кондитерские фабрики, животноводческие фермы, села, поселки и т.д. Соотношения тепловой и электрической мощностей у различных потребителей и их значения – в течение суток, недели и года могут колебаться в широких пределах.

Энергоснабжение таких объектов может быть обеспечено от ЭЭУ на основе ТЭФКЭ. К достоинствам этих ЭЭУ можно отнести высокий КПД, слабую зависимость от установленной мощности и нагрузки, отсутствие тепловых и электрических сетей, экологическую чистоту и малый уровень шума.

Технико-экономические характеристики системы энергоснабжения зависят от типа потребителей, применяемого топлива, характера изменения нагрузки во времени и других факторов, поэтому каждый вариант требует самостоятельного расчета. Проблема энергоснабжения различных объектов выходит за пределы книги. Рассмотрим для примера обеспечение электроэнергией и теплотой рассредоточенных объектов электрической мощностью 1 МВт и тепловой мощностью 3,6 ГДж/ч (соотношение электрической и тепловой мощностей 1 : 1). Принимаем, что потребление энергии в течение суток изменяется от 50 до 100%. Принимаем, что в регионе имеется 300 рассредоточенных объектов с общей электрической мощностью 300 МВт, суммарное годовое потребление энергии составляет 1650 ГВт·ч (электрическая) и $5,94 \cdot 10^6$ ГДж (тепловая) и эксергии 1750 ГВт·ч. Принимаем в качестве топлива природный газ.

Рассмотрим три варианта энергоснабжения: А – от ТЭЦ, Б – от ЭЭУ, В – от конденсационной ТЭС (КЭС) и районной котельной. Как известно, вариант с ТЭЦ обычно экономически выгоднее варианта: КЭС и районная котельная [111; 113; 115; 140], поэтому вариант В нами не рассматривался.

Вариант А. Потребители получают электрическую энергию от ТЭЦ по электрическим сетям и тепло по тепловым сетям. Принимаем, что потери энергии в электрических сетях и системах распределения энергии составляют 10% [110, 113], поэтому электрическая мощность ТЭС должна быть $300 \times 1/0,9 = 330$ МВт.

Потери тепла в тепловых сетях также принимаем 10%. С учетом этих потерь годовая выработка электрической и тепловой энергии на ТЭЦ составит 1833 ГВт·ч и $7 \cdot 10^6$ ГДж. С учетом соотношения электрической и тепловой мощностей и колебания нагрузок в течение суток принимаем удельный расход условного топлива на единицу энергии у потребителя 264 г/(кВт·ч) и 40 кг/ГДж, расход воды 160 м³/(МВт·ч).

Капитальные затраты на электрические сети и систему распределения энергии в условиях города принимаем 15%, а на тепловые сети – 25% от стоимости электростанции [110, 111, 113, 115, 140].

Вариант Б. Потребитель получает природный газ и имеет автономную ЭЭУ, обеспечивающую его электрической и тепловой энергией; удельный расход условного топлива 310 г/(кВт·ч). Тепло является побочным продуктом ЭЭУ, поэтому на его получение не требуется дополнительного топлива. Принимаем, что потери газа в распределительных сетях составляют 4% [14], поэтому удельный расход топлива оцениваем в 323 г/(кВт·ч). Рассматриваем вариант с ЭЭУ в условиях их массового производства, когда капитальные затраты будут составлять 350 руб/кВт. Результаты расчетов сведены в табл. 2.16.

Как следует из табл. 2.16, годовая экономия топлива в системе децентрализованного энергоснабжения с помощью ЭЭУ составляет 230 тыс. т (в пересчете на условное топливо). Экономия воды равна 162 млн. м³. Экономия приведенных затрат составит 18 млн. руб/г, срок окупаемости ЭЭУ – 1 г. Оценки показывают, что вредные выбросы на ЭЭУ будут меньше, чем на ТЭЦ, примерно на: 25 (SO₂), 360 (NO_x) и 350 т/г (углеводородов).

При изменении соотношения между потреблением электрической и тепловой энергии, а также при замене топлива, показатели вариантов А и Б изменяются. Как свидетельствует анализ, наибольшая выгода при замене ТЭЦ на ЭЭУ достигается в случае применения дорогого топлива и соотношения электрической и тепловой мощностей как 1 : 1 и выше.

Возможно также автономное энергоснабжение потребителей от дизель-генератора. Однако вследствие высокого удельного расхода дизельного топлива и высоких замыкающих затрат на него этот вариант еще менее выгоден, чем вариант с ТЭЦ (табл. 2.16).

Таблица 2.16. Техничко-экономическое сравнение систем энергоснабжения распределенных потребителей электрической энергией и теплом

Позиция	Показатель	ЭЭУ	ТЭЦ	Дизель-генератор
1	Мощность (электрическая), МВт	300	330	300
2	Удельные капитальные затраты, руб/кВт	350	225	70
3	Капитальные затраты, млн. руб.:			
	ЭУ и ЭС	105	74,5	21
	электрические сети	—	11,17	—
	тепловые сети	—	18,62	—
	полные	105	104,29	21
4	Отчисления K_3 H_0 , млн. руб/г	12,6	12,8	2,52
5	Расход топлива (условного), тыс. т/г	532,9	763,9	742,5
5	Эксплуатационные расходы, млн. руб/г:			
	отчисления от ЭС и ЭУ	10,5	10,4	2,1
	отчисления от сетей	—	3,46	—
	затраты на воду	0,3	1	0,3
	затраты на топливо	32,27	45,83	74,25
	полные	43,07	60,69	76,65
7	Приведенные затраты, млн. руб/г	55,67	73,19	79,17

Расчеты аргентинских ученых [175, с. 7–12] показали, что применение ЭЭУ вместо дизель-генераторов для энергообеспечения отдаленных поселков экономически выгодно даже при стоимости ЭЭУ 2500 долл/кВт. При этом вдвое снижается расход топлива и существенно улучшается экологическая обстановка.

2.10.4. *Промышленные электростанции.* Энергоснабжение многих промышленных предприятий обеспечивается промышленными электростанциями (ПЭС) [140], которые служат не только источниками электроэнергии и тепла для промышленных предприятий, но и потребителями отходов и побочных продуктов предприятий.

Паровые турбины ПЭС обеспечивают привод нагнетателей воздуха и других газов. При наличии ПЭС создается единая система снабжения предприятий и ПЭС топливом, водой и т.д.

Приближение ПЭС к предприятиям уменьшает потери энергии в тепловых и электрических сетях. Мощность ПЭС составляет более 15% мощности ТЭС, на ПЭС вырабатывается примерно 30% тепла, отпускаемого ТЭЦ в стране [140].

Так как условия работы ПЭС изменяются в широких пределах (различные исходное топливо, соотношения тепловой и электрической мощностей, наличие побочных продуктов предприятий и т.д.), то общий технико-экономический анализ промышленных электрохимических электростанций (ПЭЭС) затруднен. Его следует проводить применительно к определенному типу предприятий. Поэтому ограничимся рассмотрением типов предприятий, для которых применение ПЭЭС имеют определенные выгоды, а также приведем пример технико-экономического анализа электроснабжения, для конкретного предприятия.

Суммарный КПД ПЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ примерно на 5–10% выше КПД ПЭС. Кроме того, для ПЭС более благоприятно соотношение тепловой и электрической мощностей, т.е. 2 : 1, а для ПЭЭС 1 : 1 и ниже.

С уменьшением установленной электрической мощности и при резко выраженной неравномерности (во времени) потребления энергии КПД ПЭС существенно уменьшается, в то время как КПД ПЭЭС изменяется относительно мало.

К достоинствам ПЭЭС также относятся экологическая чистота и небольшой расход охлаждающей воды.

Некоторые предприятия, например заводы по производству хлора, цветных металлов, электроплавильные печи, гальванические цеха нуждаются в постоянном токе. В случае ПЭЭС это позволяет отказываться как от инверторов, так и выпрямителей тока.

Таким образом, ПЭЭС имеют преимущества для энергоснабжения предприятий небольшой мощности (25–300 МВт) при соотношениях тепловой и электрической мощностей 1 : 1 и ниже, при неравномерном (во времени) потреблении энергии. Дополнительные преимущества у ПЭЭС появляются в случае потребности предприятий в постоянном токе.

Рассмотрим в качестве примера технико-экономического анализа энергоснабжение завода по производству хлора производительностью 65 т/ч. При расходе электроэнергии на электролиз 2720 кВт · ч/т Cl_2 [161] мощность электролизеров будет составлять 176 МВт (постоянный ток) или 185 МВт (переменный ток).

ток). Кроме того, необходим переменный ток для компрессоров, насосов и другого оборудования мощностью 15 МВт [95, с. 1195–1204]. Для выпаривания щелочи и подготовки рассола необходим пар давлением 1 МПа при температуре 200°C с расходом 174 т/ч или 480 ГДж/ч [95, с. 1195–1204].

Принимаем коэффициент среднегодовой загрузки оборудования равным 0,8, т.е. эффективное число часов работы составит 7000 ч. Первичным энергоносителем служит природный газ. Суммарное годовое потребление электрической энергии составляет 1337 ГВт · ч, тепла $3,36 \cdot 10^6$ ГДж, эксергии 1761 ГВт · ч.

Энергоснабжение возможно по трем вариантам (рис. 2.26). По первому варианту электрическая энергия генерируется на КЭС, а тепло – в промышленной котельной. Расход условного топлива на единицу потребляемой энергии принимаем с учетом потерь энергии в сетях и в выпрямителе 367 г/(кВт · ч) [113, 140] и 4,2 кг/ГДж – в котельной. С учетом потерь в электрических сетях и в выпрямителе, мощность энергосистемы, необходимая для энергообеспечения завода, составит 220 МВт.

По второму варианту электроэнергия и тепло генерируются на промышленной ТЭЦ. С учетом потерь энергии в выпрямителе

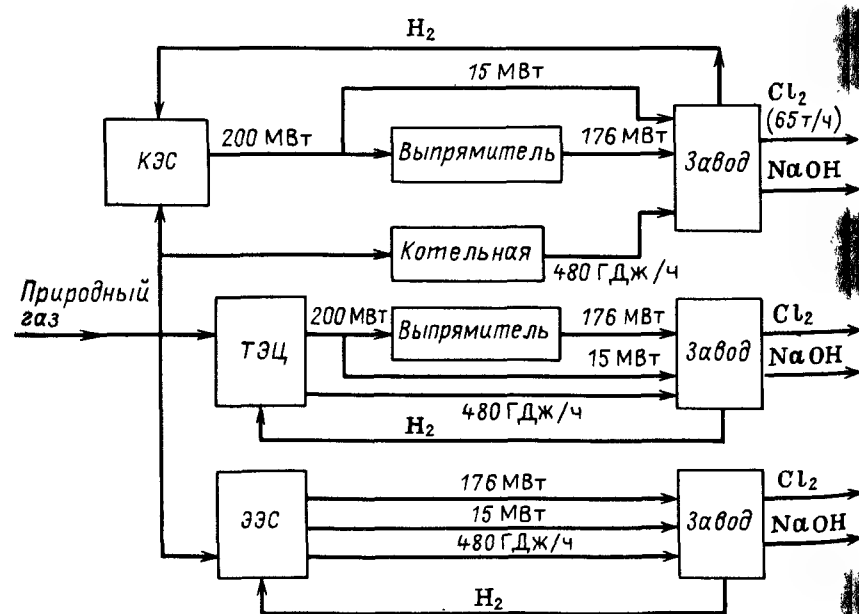


Рис. 2.26. Варианты энергоснабжения завода по производству хлора

ле мощность ТЭЦ 200 МВт, расход условного топлива 264 г/(кВт · ч) и 45,5 кг/ГДж.

По третьему варианту электрическая энергия и тепло генерируются в ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ, в состав ЭЭС входит газотурбинная установка (15 МВт), обеспечивающая предприятие переменным током. Удельный расход условного топлива принимаем 280 г/(кВт · ч).

Принимаем удельные капитальные затраты на ЭЭС выше капитальных затрат на ТЭЦ в 1,5 раза, а на КЭС – в 1,83 раза. Расчеты показали, что суммарный расход условного топлива при использовании промышленной ЭЭС меньше на 135 тыс. т по сравнению с ТЭЦ и на 330 тыс. т по сравнению с КЭС и котельной. Экономия приведенных затрат составит 4,3 млн. руб. по сравнению с ТЭЦ и 15,7 млн. руб. по сравнению с КЭС и котельной. Срок окупаемости составит при замене ТЭЦ – 2,5 г., при замене КЭС и котельной – 1 г.

В хлорном электролизере выделяется водород. Например, производительность по водороду (в условных единицах) рассматриваемого электролизера равна 7,52 т/ч, или 52,7 тыс. т/г. Этот водород можно использовать в ЭЭС, что приведет к сокращению расхода природного газа (на 14%) и приведенных затрат на 7%. В других вариантах водород можно сжигать в котельной и на ТЭЦ, что менее экономично, чем его окисление в ТЭ.

2.10.5. Электрохимические электростанции для децентрализованного энергоснабжения и слежения за нагрузкой. Как известно [111–114], электроэнергия в течение суток, недели и по сезонам потребляется неравномерно (рис. 2.27), поэтому энергосистемы имеют базисные электростанции, работающие при постоянной нагрузке (область А на рис. 2.27), полупиковые электростанции (маневренные ТЭС), работающие в режиме переменной нагрузки (область Б на рис. 2.27), и пиковые установки, например ГТУ, покрывающие пиковые нагрузки (область В на рис. 2.27). Кроме того, энергосистемы имеют резервные мощности. Неравномерность нагрузки приводит к снижению КПД генерации и удорожанию электроэнергии по системе в целом.

Имеется несколько путей выравнивания графика нагрузок в энергосистемах, которые будут рассмотрены позднее. В данной главе рассматривается возможность использования ЭЭС для этих целей. Коэффициент полезного действия ЭЭС слабо зависит от нагрузки, ЭЭС обладает маневренностью, поэтому может

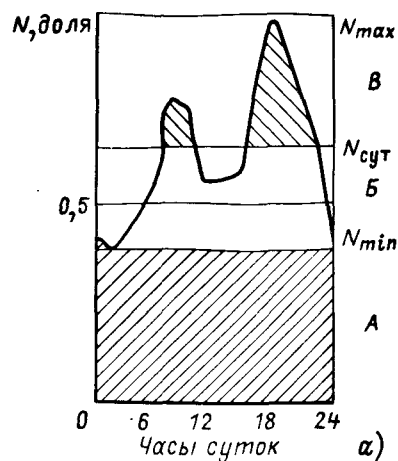
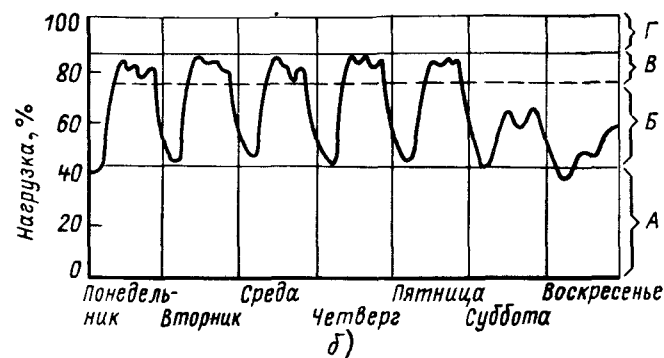


Рис. 2.27. Типичный график нагрузки на зимние сутки (а) и летнюю неделю (б):
 А — базисная нагрузка; В — полупиковая нагрузка; В — пиковая нагрузка; Г — резерв



эффективно работать в режиме переменной нагрузки, т.е. в режиме снижения за нагрузкой потребителя.

Учитывая малую зависимость КПД ЭЭС от установленной мощности и экологическую чистоту ЭЭС, ее целесообразно строить около потребителей электроэнергии. В этом случае сокращаются линии электропередач, уменьшаются расходы на электрические сети, что приведет к снижению приведенных затрат и экономии земли и цветных металлов.

Децентрализованное энергоснабжение электрохимическими электростанциями, работающими в режиме переменной нагрузки, обеспечивает потребителям базисную, полупиковую и пиковую энергии. Кроме экономии топлива, улучшения экологической обстановки, уменьшения приведенных затрат эта

система энергоснабжения повысит качество отпускаемой энергии, надежность энергосистемы и безопасность в энергетике. Проведем технико-экономическое сравнение двух концепций энергоснабжения: традиционной, централизованной и децентрализованной. В качестве примера рассмотрим электрогенерирующую систему с суммарной мощностью у потребителя 10 000 МВт, в том числе базисной 5600, полупиковой 3000, пиковой 1400 МВт, причем установленная мощность используется в году в 7000 ч в базисном режиме, 4000 ч в полупиковом режиме и 1000 ч в пиковом режиме [14, 112]. Для упрощения годовое распределение нагрузки (рис. 2.28,а) представим в дискретном виде (рис. 2.28,б). Принимаем, что потери энергии в электросетях и системах распределения энергии составляют 10% [111, 113], поэтому суммарная установленная мощность системы будет составлять 11 000 МВт, в том числе базисная 6200, полупиковая 3300 и пиковая 1500. Принимаем, что доля капитальных затрат на электросети и системы распределения энергии составляет 20% от капитальных затрат на электростанцию [110, 115]. В традиционной системе базисную нагрузку обеспечивают блочные ТЭС при расходе условного топлива 320 г/(кВт · ч) при использовании природного газа и 340 г/(кВт · ч) при использовании угля.

Полупиковую нагрузку обеспечивают ТЭС при расходе условного топлива 380 г/(кВт · ч) при использовании природного

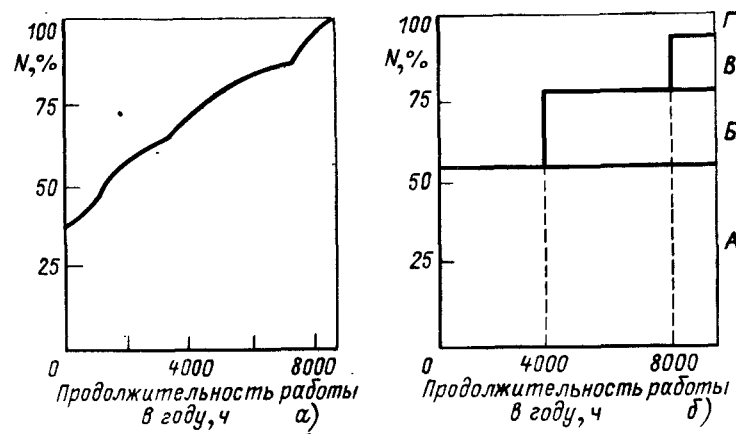


Рис. 2.28. Годовое распределение мощности в энергосистеме:
 а — интегральная кривая; б — дискретная кривая; А-Г — см. рис. 2.27

газа и 410 г/(кВт · ч) при использовании угля. Пиковую нагрузку обеспечивают ГТУ, работающие на природном газе и расходующие 500 г/(кВт · ч) условного топлива.

В децентрализованной системе базисную, полупиковую и пиковую нагрузки обеспечивают ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭС относительно небольшой мощности (10–300 МВт), расположенных около потребителя энергии и поэтому не требующих линий электропередач и электрических сетей.

Затрату на передачу и распределение природного газа будем учитывать путем увеличения замыкающих затрат на условное топливо из расчета 2,5 коп/(т · км) [14]. Расход условного топлива принимаем 220 г/(кВт · ч) при использовании природного газа и 250 г/(кВт · ч) при использовании угля.

Характеристики электрогенерирующих систем приведены в табл. 2.17.

Как видно из табл. 2.17, годовая экономия условного топлива в децентрализованной системе с ЭЭС составит 7,8–8 млн. т.

Таблица 2.17. Характеристики электрогенерирующих систем

Показатель	Электрогенерирующие системы			
	Традиционная система			Децентрализованная система
	ТЭС	ГТУ	Всего	ЭЭС
Мощность полная, МВт:	9500	1500	11000	10000
базисная	6200	—	6200	5600
полупиковая	3300	—	3300	3000
пиковая	—	1500	1500	1400
Годовое полное производство электроэнергии, ТВт · ч:				
базисное	56,6	1,5	58,2	52,6
полупиковое	43,4	—	43,4	39,2
пиковое	13,2	—	13,2	12
	—	1,5	1,5	1,4
Годовой отпуск потребителю, ТВт · ч	51,2	1,4	52,6	52,6
Годовой расход условного топлива, млн. т:				
природного газа	18,90	0,75	19,65	11,57
угля	20,17	—	20,92	13,15
Годовой расход охлаждающей воды, млн. м ³	9056	22	9078	1840

Кроме того, обеспечивается уменьшение расхода воды примерно на 7 млрд. м³.

Суммарный приведенный (нормализованный) выброс вредных компонентов (см. табл. 2.13) оценивается для традиционной системы в 5,8 млн. т при использовании природного газа и 35,9 млн. т при использовании угля, в системе с ЭЭС – 0,2 млн. т при использовании природного газа и 0,7 млн. т при использовании угля. Результаты расчетов приведенных затрат и эксплуатационных расходов по уравнениям (2.74)–(2.77) показывают, что экономия приведенных затрат при сравнении станций, работающих на природном газе, составит 300 млн. в год. Децентрализованная система экономически выгодна при удельных капитальных затратах на ЭЭС до 400 руб/кВт. Приведенные затраты систем, в которых используется уголь, соизмеримы. Однако из-за заметного уменьшения эксплуатационных расходов срок окупаемости децентрализованной системы составляет всего 3,4 г. Можно считать, что при современных уровнях замыкающих затрат на топливо и удельных капитальных затрат на оборудование максимальное допустимое значение удельных капитальных затрат на ЭЭС, работающих на угле, лежит в пределах 350–400 руб/кВт, а если учитывать экологический ущерб ТЭС, то допустимые капитальные затраты на ЭЭС увеличиваются до 450 руб/кВт.

По расчетам американских специалистов для конкуренции с ТЭС капитальные затраты на базисные ЭЭС, работающие на природном газе, не должны превышать 1000–1500 долл/кВт [31].

При оценке перспектив развития электрохимической генерации следует учитывать также перспективу изменения цен на топливо и энергию. Установленные в настоящее время у нас цены на топливо в 2–3 раза ниже действительных издержек на их производство [162].

На июньском (1987 г.) Пленуме ЦК КПСС поставлена задача по пересмотру системы ценообразования, причем цены на топливо планируется увеличить, приведя их в соответствие с народнохозяйственными затратами. Авторы [163] в предлагаемом варианте цен на XIII пятилетку рекомендуют увеличить оптовые цены на уголь в 2 раза, на природный газ – в 2,5 раза, на нефть – в 3,5 раза. В то же время цены на оборудование рекомендуется увеличить в меньшей степени. Например, предлагается индекс оптовых цен по машиностроению 1,05, в то время как по угольной промышленности – 2,03, а по газовой промышленности – 2,48.

При повышении оптовых цен на топливо, соответственно, возрастает доля топлива в расходах на получение энергии.

По расчетам специалистов из США [31] доля затрат на топливо в общих затратах на 1 кВт · ч в 1990 г. составит 80% в случае использования природного газа. При повышении цен на топливо экономическая выгода электрохимического метода генерации энергии будет существенно выше, поскольку ЭЭУ и ЭЭС имеют более высокий КПД, чем тепловые машины и электростанции. Например, при повышении замыкающих затрат на уголь и природный газ вдвое экономически допустимые значения удельных затрат на ЭЭС в дисперсной системе энергоснабжения увеличиваются до 600 руб/кВт.

2.11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ

Как показывает приведенный в этой главе анализ, в настоящее время создались объективные предпосылки для ускоренного развития электрохимической энергетики, приведенные ниже:

перед народным хозяйством поставлена задача экономии топливно-энергетических ресурсов;

произошедшее в 80-х годах снижение, а затем стабилизация мировых цен на топливо являются временным явлением, в будущем цены на топливо будут возрастать [86, 127];

в СССР имеется разрыв между ценами и издержками на топливо, поэтому оптовые цены на топливо в XIII пятилетки возрастут;

перед обществом поставлена задача улучшения экологической обстановки в стране. Энергетика в значительной мере ответственна за загрязнение окружающей среды, поэтому необходимо существенно улучшить экологические характеристики электростанций;

к серьезным проблемам энергетики относится уменьшение неравномерности нагрузки в энергосистемах в течение суток, недели и по сезонам;

в СССР имеется большое число регионов и потребителей, нуждающихся в автономных источниках энергии;

возникло и окрепло новое направление в энергетике – электрохимическая энергетика. Разработаны научные основы направления, разработана технология получения ряда ТЭ и других устройств электрохимических энергоустановок, созданы и успешно

испытаны многие образцы энергоустановок мощностью от сотен ватт до 4,8 МВт.

Достижениям электрохимической энергетики в значительной степени способствуют успехи в других областях науки и техники, в том числе в создании новых полимерных конструкционных материалов и мембран, керамических конструкционных, электронно- и ионопроводящих материалов и катализаторов, конструкционных металлических сплавов, ЭВМ и микропроцессоров, в химии топлива, теплофизике, электротехнике и др.

Развитие электрохимической энергетики позволяет выдвинуть новую концепцию энергоснабжения – децентрализованного энергоснабжения рассредоточенных потребителей электрической энергией и теплом. Создание децентрализованной системы энергоснабжения на основе ЭЭС приведет к экономии топлива, снижению эксплуатационных и приведенных затрат и улучшению экологической обстановки в регионах.

Экономически выгодными являются ЭЭУ на основе ТЭФКЭ мощностью 0,04–1 МВт для автономного энергоснабжения электроэнергией и теплом. Коммерческий рынок таких ЭЭУ к 2005 г. оценивается в США от 18 до 100 тыс. МВт, а в Японии до 36 тыс. МВт [45, с. 1097–1099; 134; 159; 165].

Большую экономию могут также обеспечить промышленные ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ, предназначенные для обеспечения предприятий постоянным током и теплом (производство хлора, цветных металлов, гальванические цеха, зарядные устройства аккумуляторов и т.д.). Потенциальный рынок для таких ЭЭС оценивается, например, в США к 2000 г. 12 500 МВт, в том числе в металлургии 8,9 ГВт, в химической промышленности 1,7 ГВт, в пищевой промышленности 1,1 ГВт [134].

Также весьма перспективны ЭЭС на основе высокотемпературных ТЭ, работающих в режиме переменной или постоянной мощности в энергетических системах и построенные недалеко от потребителя. Потенциальный рынок для таких ЭЭС оценивается, например, США к 2006 г. в 40–120 ГВт [134].

Однако для широкого использования электрохимических энергоустановок и электростанций необходимо проведение крупных фундаментальных научных исследований и опытно-конструкторских работ. К числу важнейших задач можно отнести следующие:

увеличение ресурса электрокатализаторов, уменьшение расхода и замена платиновых катализаторов;

увеличение проводимости и ресурса ионных проводников; увеличение коррозионной стойкости конструкционных материалов;

разработка технологии производства недорогих электродов, ионных проводников и топливных элементов;

создание более дешевых аппаратов для конверсии природного газа, газификации угля и очистки газов от вредных примесей;

решение задач тепломассопереноса в ТЭ, ЭХГ и ЭЭУ;

разработка оптимальных теплотехнических, гидравлических, электрических и других схем ЭЭУ и ЭЭС;

создание макетов и образцов ЭЭУ, их испытание и технико-экономическая оценка;

техничко-экономический анализ и оптимизация систем, в которых используются ЭЭУ и ЭЭС.

Глава третья

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИКЕ

3.1. СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

3.1.1. Основные понятия о водородной энергетике. Около 15 лет назад началось формирование нового направления в технике, получившее название "водородная энергетика". Появление и становление водородной энергетике вызвано в первую очередь энергетическими (угрозой истощения запасов нефти и природного газа) и экологическими причинами.

В водородной энергетике водород рассматривается не только как химический реагент, но и как энергоноситель или – как его иногда называют – энергетический вектор. Водородная энергетика охватывает получение, хранение, транспорт и использование водорода.

Причин, по которым именно водород имеет перспективу широкого использования как энергоносителя, несколько:

это один из наиболее распространенных элементов на Земле, его массовая доля составляет около 1%, атомная доля – 17%; он может быть получен из воды, запасы которой неограничен-

ны (при сгорании водорода образуется вода, которая возвращается в кругооборот);

он не токсичен, при его сгорании образуется меньше вредных компонентов, чем при сгорании природного органического топлива;

он имеет по сравнению с другими видами топлив наиболее высокую теплоту сгорания на единицу массы (120 МДж/кг); водород и некоторые недефицитные вещества (диоксид углерода, азот, уголь) являются сырьем для получения ценных химических веществ (например, аммиака) и синтетических топлив и энергоносителей (например, метанола);

водород и получаемые на его основе виды топлива можно применять в автомобилях и самолетах при незначительных переделках их двигателей;

водород, как и природный газ, можно транспортировать по тем же трубопроводам и хранить в таких же подземных емкостях;

имеется опыт широкого применения водорода в химии и нефтехимии, а также, в меньшей мере – в металлургии, энергетике, пищевой промышленности, электронной технике;

с помощью водорода можно аккумулировать энергию, вырабатываемую электростанциями, в том числе атомными, в ночные часы и в выходные дни, а также энергию возобновляемых источников (солнца, ветра).

3.1.2. Физические и химические свойства водорода. Водород при обычных условиях – газ без цвета и запаха, имеет нормальную точку кипения 20, 27 К, критическую точку 33,22 К при давлении 1,29 МПа, тройную точку (T_r) 13,95 К при давлении 7,397 кПа. Вязкость газа при нормальных условиях равна $8,24 \times 10^{-6}$ Па·с, теплопроводность – $1,2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$, теплоемкости $C_p = 24,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$, $C_v = 15,95 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Водород обладает наибольшей скоростью диффузии и наиболее высокой теплопроводностью среди газов, поэтому применяется как охлаждающий агент. Охлаждение нагретого предмета водородом происходит в 7 раз быстрее, чем воздухом.

Как видно из табл. 3.1, удельная массовая теплота сгорания у водорода выше в 2,4 раза, а объемная – ниже в 3,3 раза, чем у метана. Температура кипения у водорода на 86,7 К ниже, чем у метана. Водород более пожароопасен и взрывоопасен, чем метан.

Более подробно физические свойства водорода рассмотрены в ряде книг и обзоров [14; 46].

Таблица 3.1. Характеристики водорода и метана

Характеристика	H ₂	CH ₄
Температура кипения, К	20,3	107
Плотность в состояниях:		
газообразном*, г/м ³	89,3	670
жидком, кг/м ³	71	415
Низшая удельная теплота сгорания (при 298 К и 101,3 кПа):		
МДж/кг	120,9	50,2
МДж/м ³	10,8	35,8
Отношение к массе условного топлива**:		
массы топлива, кг/кг	0,242	0,584
объема топлива, м ³ /кг	2,71	0,82
Пределы воспламенения в воздухе (объемные доли), %	10,1–71,4	15,4–53,2
Диапазон детонации в воздухе (объемные доли), %	18–60	6,3–13,5
Диапазон детонации в кислороде (объемные доли), %	15–90	—
Минимальная энергия возгорания, МДж	0,02	0,29
Стехиометрическое соотношение воздуха и топлива:		
м ³ /м ³	2,38	9,52
кг/кг	27,7	14,2
Низшая теплота сгорания стехиометрической смеси, МДж/кг	3,02	3,28

*Здесь и далее объем газа дается при нормальных условиях без добавления буквы "н".

**Условное топливо имеет низшую теплоту сгорания 29,31 МДж/кг.

Химические свойства водорода хорошо изучены. Он является восстановителем. Однако при обычных температурах с кислородом и хлором практически не реагирует, что обусловлено высокой энергией активации, необходимой для разрушения прочной химической связи в молекулах этих реагентов. На поверхности катализаторов процесс резко ускоряется, например на поверхности платиновой черни реакция идет со взрывом. Процесс ускоряется при повышении давления и температуры. При температурах 500°C и выше водород реагирует с кислородом и без катализатора. Особая осторожность должна соблюдаться при обращении с водородными баллонами. Вырвавшись из

неисправного баллона сильной струей, водород может загореться и превратить незакрепленный баллон в реактивный снаряд.

Водород при нагревании восстанавливает оксиды многих металлов, поэтому используется для получения металлов. Водород легко присоединяется к атомам углерода с кратной связью, поэтому применяется для гидрогенизации жиров и непредельных углеводородов.

Водород со многими металлами образует твердые растворы и химические соединения, включая солеподобные гидриды. В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов водород находится в виде иона H⁻.

Водород, особенно при высоких давлениях и температурах, проникает в некоторые металлы и сплавы, в том числе в стали, вызывая водородную хрупкость.

3.1.3. Методы получения водорода. Водород может быть получен различными методами из воды, углеводородов, спиртов, сероводорода, аммиака и других водосодержащих соединений. Подробное рассмотрение всех методов получения водорода выходит за пределы данной книги. Кратко остановимся лишь на тех, которые имеют промышленное применение или перспективу применения:

паровая и парокислородная конверсия природного газа и углеводородов нефти;

газификация угля;

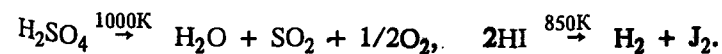
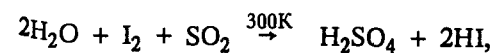
электролиз воды и водяного пара;

термохимическое и термоэлектрохимическое разложение воды;

плазмохимическое разложение воды и сероводорода.

Метод паровой и парокислородной конверсии природного газа и углеводородов нефти и газификация угля были рассмотрены в § 2.7. Настоящая глава в основном посвящена электролизу воды.

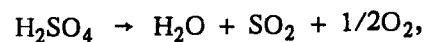
Термохимическое разложение воды происходит с использованием термохимических циклов. Циклы состоят из нескольких химических стадий, протекающих с использованием реагентов, которые затем регенерируются и возвращаются в цикл. В качестве примера приведем реакции цикла "Марк-16":



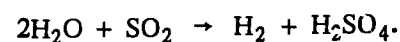
Проведенные в СССР исследования и технико-экономические оценки показали, что приведенные затраты на водород, получаемый термохимическими методами, в 1,5–2 раза выше, чем на электролизный водород. Кроме того, термохимические циклы, как правило, многоступенчаты, а установки сложны в эксплуатации, поэтому термохимические методы не имеют преимуществ перед электролизом воды [14].

Более простыми и эффективными являются комбинированные термохимические и электрохимические методы, включающие одну или несколько электрохимических реакций [14, 19, 20, 35]. В качестве примера приведем цикл фирмы "Вестингауз", состоящий из двух стадий:

высокотемпературной (1000–1100 K) химической



низкотемпературной (350 K) электрохимической



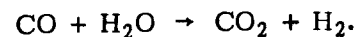
В ряде лабораторий проводятся исследования электрохимического получения водорода и серной кислоты [14; 35, т. I, с. 85, т. II, с. 10 и 305], которые могут найти применение и в других процессах, например при очистке вредных выбросов от SO_2 .

Расчетные затраты на получение водорода [14] соизмеримы с затратами на получение водорода в традиционных электролизерах и в 1,5–2 раза выше затрат на получение водорода в перспективных электролизерах.

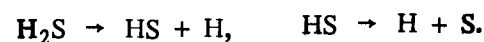
Плазмохимический метод получения водорода предложен советскими учеными [14; 130]. В качестве примера приведем двухстадийный процесс, включающий плазмохимическую реакцию



и термохимическую реакцию



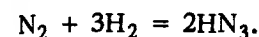
Способ позволяет получать водород из нетрадиционных источников, например сероводорода H_2S :



Способ позволяет получать не только водород, но и серу. Уровень разработки плазмохимического метода пока не позволяет дать надежную технико-экономическую оценку получения водорода, однако прогнозные оценки указывают на перспективность метода.

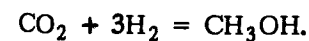
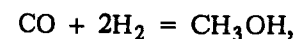
Кроме того, в настоящее время разрабатываются методы фотокаталитического, фотоэлектрохимического и биокаталитического разложения и радиолитического разложения воды. В связи с недостаточным уровнем их разработки в данной книге они не рассматриваются. Подробное рассмотрение различных методов получения водорода выполнено в [14].

3.1.4. Основные области применения водорода. В настоящее время водород в основном используется в химической и нефтехимической отраслях промышленности (93–95%). Наибольшее количество водорода используется для производства аммиака по реакции



На 1 т аммиака теоретически требуется 176,5 кг (1976,5 м³), реально – 1980–2220 м³ водорода. Годовой расход водорода на производство аммиака в 1980 г. составил в СССР – 4,1, в США – 4,6 млн. т [14].

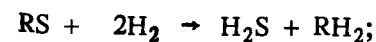
Водород потребляется при получении метанола:



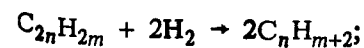
На 1 т метанола теоретически необходимы, соответственно, 117,6 кг (1317 м³) и 176,5 кг (1976,5 м³), а реально расходуется 1620–2300 м³ водорода. Годовой расход водорода на получение метанола в 1980 г. составил в СССР – 0,43, в США – 0,9 млн. т [14].

В нефтехимической промышленности водород потребляется в следующих производствах:

для гидроочистки (110 м³/м³ нефти), например по реакции



гидрокрекинга (350–450 м³/м³ нефти), например по реакции



каталитического риформинга;
нефтехимического синтеза;
получения синтетического топлива и других целей.

В 1980 г. для нефтепереработки и гидрокрекинга расходовалось водорода в США – 2,1, в СССР – 0,97 млн. т, для получения синтетического топлива в США – 22 млн. т [14].

Водород также применяется в пищевой промышленности в основном для гидрогенизации жиров, в фармацевтике для получения лекарств, в металлургии для получения металлов, в металлообработке для создания восстановительной атмосферы, в электронной технике, в энергетике и т.д.

В энергетике водород используется для охлаждения мощных турбогенераторов, благодаря его высоким теплопроводности и коэффициенту диффузии, а также нетоксичности [80]. Для этой цели необходим водород чистотой 98–99%. Расход водорода, например, на ТЭС мощностью 2600 МВт составляет 14 м³/ч, или $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (\text{МВт} \cdot \text{ч})$ [86, с. 215–225]. При уменьшении мощности турбогенераторов удельный расход водорода растет.

Потребление и соответственно производство водорода постоянно возрастают, так с 1970 по 1980 г. оно удвоилось. В перспективе ожидается увеличение потребления водорода для традиционных целей до 80–100 млн. т [14].

Кроме того, появятся новые области потребления водорода. Ожидается, что это будет прежде всего энергетика, автомобильный и авиационный транспорт, металлургия.

В энергетике водород может найти применение в ядерно-технологических водородных комплексах, на пиковых электростанциях, для аккумулирования энергии возобновляемых источников, в автомобильной и авиационной промышленности – как добавка к традиционному топливу или как топливо, в металлургии – для получения металлов методом прямого восстановления руд.

Общее производство водорода в 2000 г. прогнозируется в 155–265 млн. т [81]. При этом возрастет потребность в чистом водороде в химической и нефтехимической промышленности, металлургии, электронной технике, энергетике, соответственно возрастет доля водорода, производимого электролизом.

В данной главе будут проведены технико-экономические оценки использования электролиза воды для сглаживания графика нагрузок в энергосетях.

3.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

При подключении электрохимической ячейки к источнику постоянного тока при некотором напряжении, называемом напряжением разложения, начнется электролиз (§ 1.1).

При электролизе воды на катоде выделяется водород, на аноде – кислород, а в сумме идет реакция разложения воды:



Характер электродных реакций зависит от типа электролита. К настоящему времени используются электролизеры с щелочным электролитом, разработаны электролизеры с твердополимерным электролитом и разрабатываются электролизеры с расплавленным и твердооксидным электролитом.

3.2.1. Энергетические характеристики электролизных ячеек и электролизеров. Напряжение электролизера определяется уравнением (1.45)

$$U = E_0 + \Delta E_0 + \Delta U_{\text{ом}}.$$

Значения стандартных ЭДС E_0^0 были приведены ранее в табл. 2.2. Мощность электролизной ячейки

$$N = UI. \quad (3.2)$$

Важным удельным показателем является плотность мощности

$$N_s = UI_{\Gamma}. \quad (3.3)$$

Удельный расход электрической энергии $\bar{W}^3$ на получение водорода (на 1 моль), на единицу объема, кВт · ч/м³, массы водорода, кВт · ч/кг, и условного топлива в тоннах, МВт · ч/т, составляет:

$$\bar{W}_{\text{моль}}^3 = 2FU/\eta_F = 53,6 U/\eta_F; \quad (3.4a)$$

$$\bar{W}_V^3 = 2FU10^3/22,4\eta_F = 2,394U/\eta_F; \quad (3.4b)$$

$$\bar{W}_m^3 = FU10^3/\eta_F = 26,8U/\eta_F; \quad (3.4b)$$

$$\bar{W}_T^3 = FU10^6/4,1\eta_F = 6,7U/\eta_F, \quad (3.4r)$$

где η_F – фарадеевский коэффициент, или выход по току, т.е. отношение количества полученного водорода к рассчитанному по

уравнению Фарадея количеству водорода. Снижение фарадеевского КПД в электролизере обусловлено взаимным проникновением газов к противоэлектродам, потерями на токи утечки в раздающих каналах циркулирующего электролита, потерей водорода и кислорода через неплотности и др.

Удельное тепловыделение электролизера, Вт · ч/моль и кВт · ч/м³, можно рассчитать по уравнениям:

$$Q_{\text{моль}} = 53,6 (U - E_{\text{эН}}) \quad (3.5a)$$

$$Q_V = 2,394 (U - E_{\text{эН}}). \quad (3.5b)$$

Удельное тепловыделение в единицах тепла, МДж/м³,

$$q_T = 2,059 (U - E_{\text{эН}}). \quad (3.6)$$

Скорость тепловыделения (тепловая мощность) ячейки, кВт, определяется по уравнению

$$N^T = (U - E_{\text{эН}})I. \quad (3.7)$$

Удельная скорость тепловыделения на единицу площади поверхности электродов (плотность теплового потока), МДж/м², рассчитывается по уравнениям:

$$N_s^T = (U - E_{\text{эН}})J_{\Gamma}, \quad (3.8a)$$

$$N_s^T = 0,86(U - E_{\text{эН}})J_{\Gamma}. \quad (3.8b)$$

При расчете энергетических характеристик электролизеров учитываются энергия, используемая на собственные нужды (насосы, автоматика, системы охлаждения и т.д.), а также потери энергии при трансформации и выпрямлении тока. КПД современных выпрямителей составляет 0,95–0,97 [69].

Значения КПД преобразования энергии в ячейке можно определить по уравнению

$$\eta = (E_{\text{эН}}/U)\eta_F. \quad (3.9)$$

Значение КПД преобразования энергии в электролизере рассчитывается по уравнению

$$\eta_{\text{эл}} = (E_{\text{эН}}/U)\eta_F\eta_B\eta_C, \quad (3.10)$$

где η_B , η_C – КПД, учитывающие потери энергии на выпрямление тока и расход на собственные нужды.

Расход воды на получение единицы объема водорода $w_V^{\text{H}_2\text{O}}$ можно рассчитать по закону Фарадея, учитывая при этом потери воды с потоками газов

$$\frac{w_V^{\text{H}_2\text{O}}}{w_V} = \frac{18 \cdot 10^3}{22,4} + \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1,5, \quad (3.11)$$

где P – общее давление газов; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,805 \text{ кг/м}^3$ – плотность паров воды над раствором; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление воды над раствором; коэффициент 1,5 учитывает унос воды с H_2 и O_2 .

Подставив численные значения, получим $\bar{w}_V^{\text{H}_2\text{O}}$, кг/м³:

$$\bar{w}_V^{\text{H}_2\text{O}} = 0,8036 + 1,207 [P_{\text{H}_2\text{O}}/(P - P_{\text{H}_2\text{O}})] \quad (3.11a)$$

или

$$\bar{w}_V^{\text{H}_2\text{O}} = 0,8036 [1 + 1,5P_{\text{H}_2\text{O}}/(P - P_{\text{H}_2\text{O}})]. \quad (3.11b)$$

3.2.2. Электролизеры со щелочным электролитом. Электролитом в электролизных ячейках служат растворы 5–10 М КОН. С учетом данных об оптимальной удельной электрической проводимости растворов при температурах 50–80°C (см. § 2.3) омические потери напряжения в свободном электролите можно оценить по уравнению

$$\Delta U_{\text{ом}} = R_{\text{эл}}/\sigma S_{\Gamma} = (104 + 73) \cdot 10^{-4} J_{\Gamma} l_{\text{эл}}, \quad (3.12)$$

где S_{Γ} , м² – габаритная площадь поверхности электродов; $l_{\text{эл}}$, м – расстояние между электродами; J_{Γ} , А/м² – габаритная плотность тока.

При работе электролизера в раствор поступают газовые пузырьки, что вызывает увеличение омического сопротивления и соответственно падения напряжения. Газосодержание раствора растет с увеличением плотности тока, соответственно растут и омические потери. Например, при увеличении плотности тока с 100 до 3000 А/м² удельное сопротивление ($1/\sigma$) возрастает в 1,1–1,4 раза [69]. Газосодержание электролита зависит также от конфигурации и структуры электродов и температуры [13].

Катод обычно отделяется от анода пористой диафрагмой. Наиболее распространенным материалом диафрагм до последнего времени был асбест. Диафрагма вызывает дополнительное падение напряжения, которое зависит от пористости диафрагмы. Из-за газосодержания и наличия диафрагмы омическое падение напряжения в ячейке в 1,5–2,5 раза выше падения напряжения, рассчитанного по (3.12). Асбестовая диафрагма недостаточно устойчива при температуре выше 80°C. Для более высоких рабочих температур предложены и изучаются мембраны на основе гидрофилизированного пористого фторопласта [86, с. 317–319; 164, с. 323–327], гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$ с фторопластовым связующим [14; 90, с. 1194–1198; 164, с. 199–219], пористых металлокерамических материалов [оксидов никеля, оксидов металлов IIA, IVB и VIB групп, например, $(NiO)_{0,95}(TiO_2)_{0,25}$] [14; 86, с. 258–270; 171; 164, с. 268–282], $CaTiO_3$, $BaTiO_3$ [175, с. 686], полисурьмяной кислоты $[H(H_2O)_n]_{12}Sb_{12}O_{36}$ [20, с. 53; 103; 174, с. 26–31].

Полисурьмяная кислота имеет структуру, приведенную на рис. 3.1. Анионный каркас кислоты имеет цеолитоподобную структуру с диаметром полостей $(2,6 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$ мкм, в которых расположены молекулы воды, способные протонизировать подвижные ионы водорода групп $SbOH$. Полисурьмяная кислота имеет высокую протонную проводимость благодаря высокой константе ее электролитической диссоциации и эстафетному переносу протона. Мембрана химически устойчива в щелочи при 120°C более 10 000 ч [95, с. 110].

Некоторые характеристики диафрагм приведены в табл. 3.2. Большой разброс по данным об электропроводности обусловлен разной структурой, а иногда и составом диафрагм.

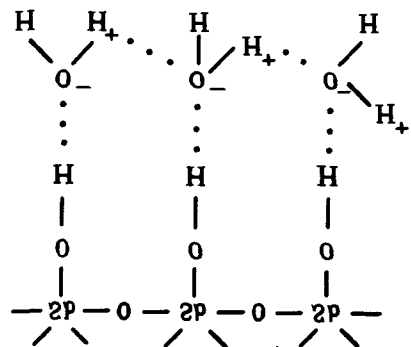


Рис. 3.1. Структурная формула полисурьмяной кислоты

Таблица 3.2. Характеристики некоторых диафрагм для щелочных электролизеров

Материал диафрагм	Толщина, м	Устойчивость (предельные температуры), М °С	Удельная электрическая проводимость при указанных условиях		Литература
			СКОН, М	T, °С	
Асбест	10^{-3}	80–100	6,8	80	19,5–19 [9]
Фторопласт	10^{-3}	200	6,8	80	26–24 [9]
$K_2Ti_6O_{13}$ с фторопластом	$(3+4) \cdot 10^{-4}$	200	8	25	1,5 [90, с.1194]
			8	25	10 [164, с. 199]
			8	125	15 [164, с. 199]
Полисурьмяная кислота	$(2,5+4) \cdot 10^{-4}$	150	7	25	4–6 [174, с. 26–31]
			7	80	6–12 [174, с. 26–31]
			—	90	2 [95, с. 141; 182]
Окисленный пористый никель	$(4+7) \cdot 10^{-4}$	300	7	80	4–14 [82, с. 241]
$BaTiO_3$	$4 \cdot 10^{-4}$	300	7	25	2 [175, с. 686]

Выделение водорода на катоде. Реакция выделения водорода описывается уравнением



Потенциал электрода

$$E_{H^+/H_2} = -(2,3RT/F)pH - (2,3RT/2F)lgP_{H_2} \quad (3.14)$$

где P_{H_2} – давление водорода; pH – водородный показатель.

Реакция протекает через несколько стадий и по двум параллельным путям.

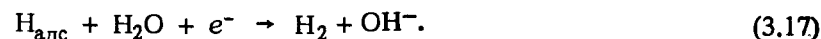
Стадия разряда и адсорбции водорода



Адсорбированный водород затем удаляется с электрода либо путем десорбции-рекомбинации



либо путем электрохимической десорбции



Если энергия связи водород – металл невелика, то процесс лимитируется стадией разряда (3.15). К металлам этой группы относятся Hg, Pb, Tl, Cd и др., имеющие небольшую плотность тока обмена и высокое перенапряжение выделения водорода. На металлах второй группы (платиновые металлы, W, Mo, металлы группы железа и др.), имеющих достаточно высокую энергию связи металл – водород, процесс лимитируется стадиями (3.16) или же (3.17). Плотность тока обмена обычно выше, а перенапряжение водорода на них ниже, чем на металлах первой группы. При оптимальном значении энергии связи металл – водород скорость выделения водорода будет максимальной. Этому условию ближе всего отвечают металлы платиновой группы, никель и др., плотность тока обмена на них при 298 К лежит в пределах 10^{-2} – 10 А/м² (табл. 3.3).

Из табл. 3.3 видно, что скорость выделения водорода зависит и от вида ионного проводника.

Плотность тока обмена растет, а перенапряжение (поляризация) выделения водорода падает при увеличении температуры. Так, плотность тока обмена водорода возрастает на два порядка при увеличении температуры с 298 до 363 К [14].

Каталитическую активность некоторых металлов можно увеличить легированием другими металлами или неметаллами, например никеля – серой (NiS_x), кобальтом (Ni – Co), кобальтом и серой (Ni – Co – S), висмутом, молибденом (Ni – Mo)

Таблица 3.3. Плотности тока обмена реакции выделения водорода при температуре 298 К

Металл	Среда	$\lg J_0$, А/м ²	Лите- ратура	Металл	Среда	$\lg J_0$, А/м ²	Лите- ратура
Pt	0,5 М Н ₂ SO ₄	0,7	[28]	Ni	1 М NaOH	(-1,0)+ +(-2,4)	[22, 28]
Pt	1 М NaOH	+0,6+ + -0,2	[28]	Fe	0,2 М NaOH	(-1,82)+ +(-2,0)	[28, 22]
Pd	0,5–1 М H ₂ SO ₄	0,8–1,6	[28, 32]	Mo	0,5 М Н ₂ SO ₄	-2,5	[54]
Pd	1 М KOH	0	[32]	Mo	1 М Н ₂ SO ₄	-3,3	[22]
Rh	0,5 М H ₂ SO ₄	0,2–1,5	[28]	Ti	0,5 М Н ₂ SO ₄	-2,9	[28]
Ru	0,5 М H ₂ SO ₄	0,7	[28]	Ti	1 М Н ₂ SO ₄	-4,3	[54]
W	0,5 М H ₂ SO ₄	(-2,4)+ +(-1,8)	[22, 54]	WC	0,5 М Н ₂ SO ₄	-3,2	[35, т. I, с 121]
				WC	0,5 М Н ₂ SO ₄ (333К)	-3,1	[44]

[20, с. 56; 35, т. 3, с. 455; 89; 93; 95; 100], а также модифицированием поверхности адатомами, например кадмием [33]. Перенапряжение выделения водорода можно снизить развитием поверхности электродов, применением сеток, плазменным напылением сплава Ni – Al с последующим выщелачиванием [95, с. 299], созданием поверхностных скелетных катализаторов (ПСК) [33; 95, с. 299], введением в раствор соединений, восстанавливаемых в ходе электролиза на катоде, например молибдата [85; 87], применением пористых электродов [21; 95, с. 167–178]. Значения поляризации некоторых водородных электродов с развитой поверхностью приведены в табл. 3.4.

Предложено большое число конструкций катодов электролизеров [36]. В последние годы все больше находят применение никелевые или никелированные стальные сетки различного плетения с активированием или без дополнительного активирования [36; 89].

Выделение кислорода на аноде. Реакцию выделения кислорода можно представить уравнением



Потенциал электрода

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - (2,3RT/F)pH + (2,3RT/4F)\lg P_{\text{O}_2}. \quad (3.19)$$

Таблица 3.4. Поляризация выделения водорода в щелочных растворах на электродах с развитой поверхностью

Электрод	Условия проведения реакции		Плот- ность тока, ка/м ²	Поляри- зация, В	Литерату- ра
	С _{КОН} , М	T, °С			
Платинированная Pt	3,3	80	1	45	[36]
Ni – ПСК с адатомами Cd	6	25	1	60	[33]
Пористый электрод с Ni Ренея	8	46	1	75	[28]
Ni – Co – ПСК	6	25	1	100	[34]
Ni – Co – чернь	6	70	4	100	[20, с. 56]
Ni с покрытием NiS	3,3	80	1	80	[34; 36]
Ni – ПСК	6	25	1	200	[34]
Сталь пескоструйная	3,3	80	1	220	[36]

Механизм реакции очень сложен, процесс протекает через многие стадии [22], его рассмотрение выходит за пределы содержания книги. К активным катализаторам выделения кислорода относятся кобальт, никель, иридий и их сплавы [14; 22]. Катализаторами выделения кислорода являются также некоторые оксиды, шпинели, например NiCo_2O_4 [19, с. 40–41], перовскиты, например La_2NiO_4 , LaNiO_3 , $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ [14; 86, с. 258–27, 431–437].

В табл. 3.5 приведены значения плотностей токов обмена и перенапряжения выделения кислорода на некоторых металлах и оксидах. Как видно, плотности тока обмена на некоторых сплавах никеля и перовскитах достаточно высокие.

Как и в случае выделения водорода, скорость реакции можно увеличить развитием поверхности электродов и повышением температуры.

Электролизные ячейки. Предложено большое число разновидностей конструкций электролизных ячеек [69]. Все они состоят из анода, катода, диафрагмы и токоотводов. Катализаторы электродов наносятся либо на металлические носители, либо на диафрагмы.

Преобразовав уравнение [1.39], получим

$$U = E_0 + \Delta U_{\text{ом}} + \Delta E_{\text{К}} + \Delta E_{\text{А}}, \quad (3.20)$$

где $\Delta E_{\text{А}}$ и $\Delta E_{\text{К}}$ – поляризация анода и катода.

Таблица 3.5. Кинетические характеристики реакции выделения кислорода на некоторых электродах

Электрод	Плотность тока обмена при указанных условиях		Перенапряжение тока при указанных условиях		Литература
	T, °C	$C_{\text{КОН}}, \text{M}$	$\lg J_0, \text{A/m}^2$	$J, \text{A/m}^2$	$\eta, \text{В}$
Ni	80	6,9	–2,64	0,2	–0,31 [14]
50Ni–50Ir	80	6,9	–0,7	0,2	0,27 [14]
75Ni–25Ru	80	6,9	–0,62	0,2	0,28 [14]
75Ni–25W	80	6,9	–0,36	0,2	0,30 [14]
NiCo	70	6,9	–3,97	–	– [175, с. 413]
NiFe	70	6,9	–4,25	–	– [175, с. 413]
Перовскит	45	6,9	–3,25	–	– [86, с. 431]
	65	6,9	–2,61	–	– [86, с. 431]
NiCoFe	70	6,9	–3,74	–	– [175, с. 413]

Потери напряжения, %, составляют: $\Delta E_{\text{А}} - 43 \div 45$, $\Delta E_{\text{К}} - 27 \div 30$, $\Delta U_{\text{ом}} - 30 \div 25$.

Напряжение ячейки может быть снижено применением катализаторов, электролитов с небольшим удельным сопротивлением, снижением расстояния между электролитами. Напряжение ячейки растет с увеличением плотности тока

$$U = E_0 + J_{\text{г}} l_{\text{эл}} / \sigma + A + (b_{\text{А}} + b_{\text{К}}) \lg J_{\text{г}}, \quad (3.21)$$

где A и $(b_{\text{А}} + b_{\text{К}})$ – суммарные кинетические константы реакций выделения водорода и кислорода.

При плотностях тока свыше 2 кА/м^2 вольт-амперную кривую можно линеаризовать:

$$U = E_0 + R_{\text{эф}} J_{\text{г}}, \quad (3.22)$$

где $R_{\text{эф}}, \text{Ом} \cdot \text{м}$, $R_{\text{эф}} = \Delta U / \Delta J_{\text{г}}$.

На рис. 3.2 (область 1) приведены вольт-амперные и энергетические характеристики электролизных ячеек промышленного типа. В зависимости от конструкций ячеек, типа катализаторов и других факторов напряжение ячеек изменяется в очень широких пределах.

Как следует из рис. 3.3, с увеличением плотности тока заметно возрастает плотность мощности теплового потока ячейки. С увеличением температуры напряжение ячейки заметно уменьшается (рис. 3.4). Хотя ЭДС ячейки E_0 с увеличением давления водорода и кислорода растет (2.16), однако из-за снижения газосодержания и других причин рост давления примерно до 1 МПа приводит к уменьшению напряжения, поэтому новые перспективные электролизеры работают при повышенных давлениях и температурах (область 2 рис. 3.2).

Электролизеры. Электролизные ячейки собираются (по биполярному и монополярному типам) в блоки [69]. Кроме блока электролизных ячеек установка включает в себя систему подготовки и подачи воды, циркуляции и фильтрации электролита, сбора газов и конденсации воды и очистки газов от щелочи, контроля и автоматики и систему охлаждения [69]. Выход водорода по току (Фарадеевский КПД) в электролизерах составляет 0,98–0,995 и несколько снижается с увеличением давления.

Чистота газов, получаемых в электролизерах, лежит в пределах 99,5–99,7 (H_2) и 98,5–99,5 (O_2). Характеристики применяемых

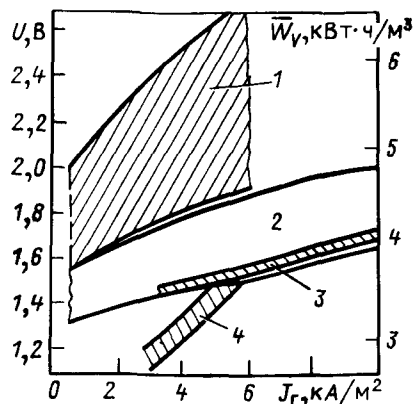


Рис. 3.2. Вольт-амперные и энергетические характеристики электролизных ячеек:
1 – современные промышленные электролизеры; 2 – перспективные щелочные электролизеры (7–10 М КОН; 90–140°C; 0,1–2 МПа); 3 – электролизеры с твердополимерным электролитом (150°C; 0,1 МПа); 4 – высокотемпературные электролизеры (900°C; 0,1 МПа)

и вновь разрабатываемых электролизеров приведены в табл. 3.6 на основании опубликованных данных [14; 69; 86; 91; 92, с. 1873–1886; 155; 161; 164; 171].

Как видно, энергозатраты в улучшенных промышленных электролизерах в 1,2–1,3, а во вновь разрабатываемых – в 1,3–1,5 раза меньше энергозатрат в электролизере ФВ-500.

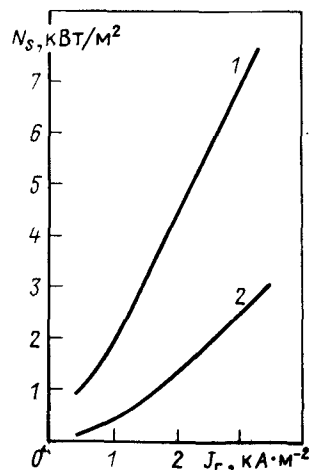


Рис. 3.3. Зависимость плотности мощности N_s (1) и теплового потока N_s^+ (2) от плотности тока ячейки электролизера ФВ-500

Рис. 3.4. Зависимость напряжения электролизных ячеек, работающих при давлении 1 МПа и плотности тока 10 А/м², от температуры [85]. Материалы катодов: 1 – гладкий никель; 2 – пористый никель; 3 – никель Ренея; 4 – пористый никель, активированный молибдатами

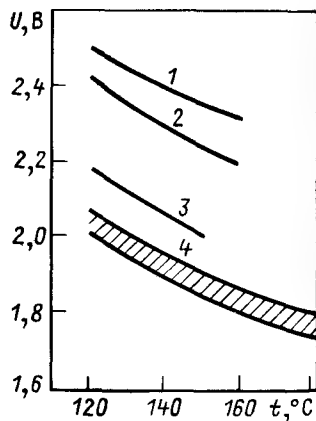


Таблица 3.6. Характеристики электролизеров

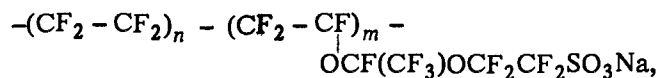
Характеристика	Щелочные					С твердо- полимер- ным элект- ролитом
	При атмосферном давлении		При повышенном давлении		Разраба- тываемые	
	ФВ-500	С улучшен- ной харак- теристикой	БУ-250	С улучшен- ной харак- теристикой		
Температура, К	350—370	350—370	360	390—400	390—400	400—423
Давление, МПа	0,1	0,1	1	1—4	1—4	0,1
Плотность тока, А/м ²	2,5	2,5	2	3—4	4—10	5—10
Напряжение ячейки, В	2,3—2,2	1,9—2,1	2,05—2,08	1,75—1,9	1,6—1,8	1,5—1,75
Эффективное сопротивление $R_{эф}$, мОм · м ²	0,2—0,19	0,12—0,15	0,14	0,05—0,08	0,04—0,05	0,04
Мощность, м ³ /ч	500	500—800	250	100—750	—	1250
Энергозатраты постоянного тока, кВт · ч/м ³	5,6—5,4	4,6—5,1	4,9—5	4,2—4,6	3,8—4,3	3,6—4,2
Удельные ка- питальные зат- раты, руб/(м ³ ·ч)	275	670	1000	—	—	—
Удельная производитель- ность, 1/ч*	1,77	—	2,9	—	—	—
КПД	0,63—0,66	0,70—0,78	0,71—0,72	0,78—0,84	0,82—0,92	—

* 1 м³ водорода в час на 1 м³ объема электролизера.

Электролиз в расплавах щелочей. В расплаве щелочей можно проводить электролиз при температурах 573 К и выше. Основные реакции описываются уравнениями (3.13) и (3.18). Кроме того, на электродах могут протекать побочные реакции, приводящие к снижению выхода по току. В качестве электродов используются пористые никелевые электроды, диафрагм – пористые материалы из оксидов алюминия, циркония и др. [95, с. 421–436]. Напряжение на электролизере 1,45–1,55 В, расход энергии 3,55–4,3 кВт · ч/м³. Основной нерешенной проблемой при разработке этих электролизеров остается увеличение их ресурса, включая уменьшение скорости коррозии электродов, мембран, потерь электролита.

3.2.3. Электролизеры с твердополимерным электролитом (ТПЭ). Особенностью этих электролизеров является использование ионообменных мембран как электролитов.

Электролит. Ионную проводимость и разделение газов могут обеспечивать ионообменные мембраны, в качестве которых в США используются мембрана "нафион", в СССР – мембрана МФ-4СК (см. § 1.6). Состав полимера можно представить формулой [72]



где $n = 5-11$, $m = 6-14$.

К достоинствам нафiona относятся высокая химическая устойчивость при повышенных температурах (до 150°C), приемлемая механическая прочность, высокая удельная электрическая проводимость (6,7 См · м⁻² при 300 К), газонепроницаемость. Толщина мембран 0,12–0,3 мм [19].

Электроды. Катодное выделение водорода выражается уравнением



Так как реакция среды кислая, то катализаторы и токоотводы должны быть устойчивыми в кислоте. Как видно из табл. 3.3, высокой активностью по отношению к реакции (3.23) обладают платина и палладий. Поскольку платина более устойчива в кислоте, то ее применяют как катализатор катода. В первых ячейках содержание платины было (10–15) г · м⁻² площади электрода. Планируется снизить расход платины по крайней мере на порядок. Токоотводом и носителем катализатора на катоде обычно служит пористый графит.

На аноде протекает реакция



К наиболее активным катализаторам анодного выделения кислорода в ячейках с ТПЭ относится иридий ($J_{0,298K} = 10^{-2}$ А · м⁻², $b_{298K} = 110$ мВ; $J_{0,353K} = 4 \cdot 10^{-1}$ А · м⁻², $b_{353K} = 130$ мВ [175, с. 376]. Более активным, но менее стабильным, чем Ir, является рутений. Достаточно устойчивы аноды из Pt, однако они менее активны ($J_{0,298K} = 6 \cdot 10^{-6} \div 10^{-5}$ А · м⁻², $b_{298K} = 110$ мВ, $J_{0,353K} = 10^{-3}$ А · м⁻², $b_{353K} = 130$ мВ) [175, с. 376]. В

качестве материала анодов обычно используются иридий, рутений, платина и их сплавы [19; 20; 59; 86; 175]. Предложены также тройные сплавы рутения и иридия с вентильными металлами (атомные доли) Ru_{0,5}-Ir_{0,25}-Zr_{0,25}, Ru_{0,5}-Ir_{0,25}-Ti_{0,25}, Ru_{0,5}-Ir_{0,5}-W_{0,25} и другие.

Токоотводами и носителями катализаторов служат пористые титан, цирконий, ниобий, тантал. Катализатор наносят также непосредственно на мембрану [20].

Ячейки. На рис. 3.5 приведена схема электролизной ячейки с ТПЭ. К мембране примыкают катодные и анодные катализаторы, нанесенные на пористые носители, через которые в зону реакции поступает вода и отводятся газообразные продукты. Электроды прижимаются к мембране гофрированными пластинами, которые также выполняют роль газораспределительных устройств.

Фирма "Дженерал Электрик" (США) разработала ячейку с мембраной толщиной 0,25 мм с платиновыми катализаторами (10–15 г · м⁻²). Вольт-амперная характеристика ячейки приведена на рис. 3.2. Как видно, при температуре 150°C и плотности тока 10 кА · м⁻² напряжение ячейки составляет 1,75 В, расход энергии (постоянного тока) 4,3 кВт · ч/м³. Вольт-амперная кривая хорошо описывается уравнением (3.22) при значении $R_{эф} = 4 \cdot 10^{-5}$ Ом · м². Зависимость плотности электрической и тепловой мощности от плотности тока приведена на рис. 3.6. Как видно, удельное тепловыделение из ячейки с ТПЭ значительно меньше тепловыделения из ячейки с щелочными электролитами. Ячейка может работать при высоких плотностях тока, однако при этом падает ее ресурс. Так, срок службы ячейки при 10 кА/м² составил 5000 ч, при 20 кА/м² – 700 ч, а при 30 кА/м² – 400 ч [82, с. 391–402]. Зависимость ресурса от плотности тока ячейки, как и ТЭ, подчиняется уравнению (2.12а). Ячейка может работать и при повышенном давлении (до 20 МПа).

В ячейке с анодами из Pt (10 г · м⁻²) и Ir (2 г · м⁻²) напряжение 1,75 В при плотности тока 10 кА · м⁻² достигнуто при 80°C [175, с. 384].

Электролизеры. Электролизные установки на основе ячейки с ТПЭ имеют более простую схему, чем электролизеры с щелочным электролитом, из-за отсутствия циркуляции электролита и упрощения системы отвода тепла.

В табл. 3.6 приведены характеристики электролизера фирмы "Дженерал Электрик". Удельные капитальные затраты на

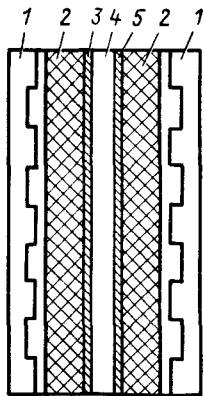
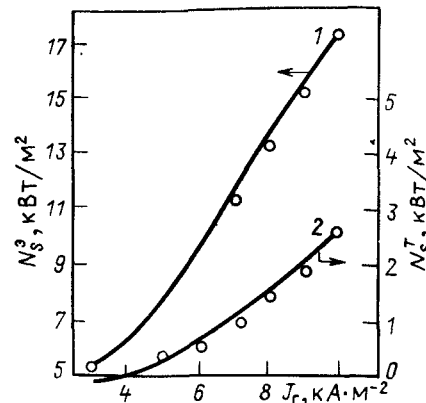


Рис. 3.5. Схема электролизной ячейки с твердополимерным электролитом:

1 – биполярные гофрированные пластины; 2 – пористый коллектор; 3 – анод; 4 – мембрана; 5 – катод

Рис. 3.6. Зависимость плотности электрической мощности (кривая 1) и теплового потока (кривая 2) от плотности тока в ячейке с твердополимерным электролитом



ячейку оцениваются (по курсу 1982 г.) 130 долл/кВт, а на установку – 300 долл/кВт [95, с. 117–128]. Предполагается снижение капитальных затрат в перспективе до 250 долл/кВт. Фирма создала в 1978–80 гг. установки мощностью 200 и 500 кВт, в 1983–84 гг. 5 МВт, планируется создание установок мощностью 58 МВт.

Электролизеры фирмы уже находят практическое применение. Так, в 1982 г. на одной из ТЭС установлен электролизер мощностью 20 кВт [86, с. 215–225]. К 1984 г. электролизер проработал 700 ч при плотности тока $9,3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$, выдавая водород чистотой 99,97%.

Электролизеры с твердополимерным электролитом разрабатываются во многих странах: СССР, Франции, Японии, Швейцарии, ФРГ и др. Например, в Швейцарии [86, с. 333–340] создан электролизер производительностью $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($12,5 \text{ кВт}$), работающий при температуре 80°C , плотности тока $10 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$ и напряжении $1,74 \text{ В}$. Ресурсные испытания проведены до 6000 ч и продолжают дальше.

3.3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОВЕРСИЯ ТОПЛИВА

3.3.1. Электролиз водяного пара. Как было показано в гл. 1, некоторые твердые электролиты, например стабилизированный

диоксид циркония, имеют проводимость по ионам кислорода O^{2-} . В ячейке с таким электролитом можно проводить электролиз воды, точнее – водяного пара. Как и в случае ТЭТОЭ, твердым электролитом в электролизере обычно служит $(\text{ZrO}_2)_{0,9} \times (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ имеющий высокую проводимость при рабочих температурах ($14 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1273 К и $11 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 1173 К). Термодинамика процесса электролиза воды не отличается от термодинамики процессов в водородно-кислородном ТЭС (см. § 2.2).

Катодный процесс. Реакцию катодного выделения водорода в ячейке с твердооксидным электролитом можно представить уравнением



Как видно, по мере протекания реакции в катодной камере растет соотношение между давлением водорода и паров воды, поэтому изменяется и равновесный потенциал электрода.

Так как электролиз проводится при высоких температурах ($1173\text{--}1273 \text{ К}$), то электрохимический и химический виды поляризации не играют существенной роли в потере напряжения в ячейке. В качестве электродов применяются никель, кобальт, сплавы никеля с хромом, никель с кобальтом и некоторые химические соединения, например карбид хрома [19, 20].

Анодный процесс. На аноде идет реакция выделения кислорода



Материалом электродов обычно служат смешанные оксиды металлов, шпинели, перовскиты.

Ячейки и электролизеры. Конструкции электролизных ячеек разнообразны [104] и могут быть аналогичными конструкциям ТЭТОЭ (см. § 2.5). Предложены ячейки с пленочными электродами и электролитом, нанесенными на пористую трубу (см. рис. 2.12), а также металлокерамические плоские ячейки, состоящие из газоплотного электролита и пористых электродов [104].

Напряжение электролизной ячейки определяется как термодинамическими характеристиками процесса, так и омическим падением напряжения и поляризационными потерями. Зависимость между напряжением и плотностью тока в ячейках с твердым электролитом имеет линейный характер (см. рис. 3.2), что

обусловлено относительно высокими омическими потерями в электролите и относительно невысокими значениями поляризации анодов и катодов.

Эффективное удельное сопротивление $R_{эф}$ (3.22) для ячейки складывается из двух сопротивлений (омического и поляризационного):

$$R_{эф} = R_{эф,ом} + R_{эф,п} \quad (3.27)$$

При толщине электролита $(2+5) \cdot 10^{-4}$ м $R_{эф,ом}$ равно $(17+45) \cdot 10^{-6}$ Ом $\cdot$ м² при 1173 К и $(14+35) \cdot 10^{-6}$ Ом $\cdot$ м² при 1273 К. Если поляризация электродов составляет 50% омических потерь, то $R_{эф}$ будет равно $(28+70) \cdot 10^{-6}$ Ом $\cdot$ м² при 1273 К. Уравнение для вольт-амперной характеристики имеет вид

$$U = E_0^0 + \frac{RT}{4F} \lg (P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2 / F_{H_2O}^2) + J_{\Gamma} R_{эф} \quad (3.28)$$

Как видно из (3.28), напряжение ячейки растет при увеличении доли водорода в водородно-паровой смеси на катоде, соответственно растет и расход электрической энергии на получение водорода. При постоянной плотности тока расход энергии на 1 моль водорода можно определить по уравнению

$$W_{\text{моль}}^0 = 2F \left(E_0^0 + J_{\Gamma} R_{эф} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P^{1/2} N_{H_2}}{1 - N_{H_2}} \right) \quad (3.29)$$

где N_{H_2} — мольная доля водорода в пароводородной смеси на катоде; P — рабочее давление газов в ячейке.

В отличие от других электролизных ячеек, ячейка с твердым электролитом, работающая при высоких температурах, поглощает тепло, если $U < E_{0,H}$. Значение $E_{0,H}$ равно 1,29 В для температуры 1273 К. Поэтому при $U < E_{0,H}$ к электролизной ячейке необходим подвод тепла при плотности теплового потока

$$N_S^T = J_{\Gamma} (E_{0,H} - U) \quad (3.30)$$

Кроме того, нужно тепло для испарения воды. При $U > E_{0,H}$ в ячейке выделяется тепло, которое может быть использовано для парообразования.

Расход электрической энергии при электролизе на 1 м³ H₂ в соответствии с уравнением (3.46) при $\eta_F = 1$ равен $2,394 U$ (кВт $\cdot$ ч/м³).

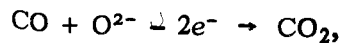
при температуре 1273 К соответственно ($u = 1,29$ В) 3,08 кВт $\cdot$ ч/м³. При увеличении напряжения электролизера свыше 1,29 В пропорционально возрастает расход электрической энергии и появляется необходимость отвода тепла, удельное количество которого определяется уравнением (3.56). Часть отводимого тепла (0,6 кВт $\cdot$ ч/м³) может быть использована на испарение воды. При уменьшении напряжения ниже 1,29 В соответственно снижается расход электрической энергии и появляется необходимость подвода высокотемпературного тепла, количество которого можно рассчитать по (3.30). Кроме того, необходим подвод низкотемпературного тепла для испарения воды.

В Институте электрохимии Уральского отделения АН СССР [104, 107] разработаны электролизные ячейки и электролизеры с твердым электролитом из $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$. В ячейке с электролитом толщиной 1 мм при температуре 850°C получена плотность тока 3 кА/м² при напряжении 1,35 В (расход энергии 3,25 кВт $\cdot$ ч/м³).

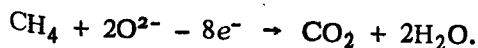
Фирма Лурги (ФРГ) [86, с. 271–281] испытала электролизер с анодом из оксидов металлов, катодом из никеля, стабилизированного керамикой, при температуре 1270 К. Получена плотность тока 1,5 кА/м² при напряжении 1 В и 3,5 кА/м² при напряжении 1,33 В. Расход энергии, кВт $\cdot$ ч/м³, составляет: электрической — 2,6; низкотемпературного тепла (на испарение воды) — 0,6; высокотемпературного (1000°C) тепла в первом случае — 0,5. Расход энергии при плотности тока 3,5 кА/м² составил 3,2 электрической и 0,6 кВт $\cdot$ ч/м³ низкопотенциальной тепловой. Блок мощностью 300 Вт испытывался 2500 ч [175, с. 68].

Электролизер мощностью 2 кВт на основе ячеек с твердооксидным электролитом имеет блок подготовки и испарения воды, блок конденсации паров воды из водорода, систему термостатирования и систему контроля и управления.

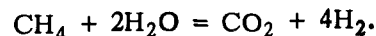
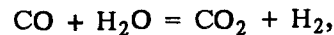
3.3.2. Электрохимическая конверсия топлива. Если к катоду ячейки с твердым оксидным электролитом подводить воду, а к аноду — электрохимически активный восстановитель, то на катоде будет протекать реакция (3.25), а на аноде — электроокисление восстановителя, например в случае СО — реакция (2.40)



в случае CH₄ — реакция



Суммируя уравнения анодных и катодных реакций, получим уравнения (2.36) и (2.57):



Уравнение (2.36) является уравнением реакции сдвига, а уравнение (2.57) – уравнением конверсии метана.

Как видно, в результате электрохимических реакций происходит конверсия топлива, поэтому процесс получил название "электрохимическая конверсия" [109], а устройство для его проведения – "электрохимический конвертор". В ячейке электрохимического конвертора анод работает подобно аноду ТЭ, а катод – подобно катоду электролизной ячейки. Как следует из рис. 2.14, для метана при высоких температурах $\Delta G < 0$, т.е. в этом случае реакция конверсии метана может протекать самопроизвольно. Однако, из-за поляризации электродов и омических потерь напряжения, процесс может проходить лишь при подводе электрической энергии.

Реакция сдвига (2.36) при температуре 1273 К протекает лишь при подводе электрической энергии.

Напряжение электрохимического конвертора СО будет определяться уравнением

$$U = E_0 + J_{\Gamma} R_{\text{эф}}.$$

При температуре 1273 К $E_0^{\text{CO}} = 0,04$ В. Соответственно удельный расход электрической энергии на получение водорода, кВт · ч/м³, путем электрохимической конверсии СО при 1273 К можно рассчитать по уравнению

$$\bar{W}_V^{\text{CO}} = 2,39(0,04 + J_{\Gamma} R_{\text{эф}})/\eta_{\text{F}_3}.$$

При $R_{\text{эф}} = 10^{-4}$ Ом · м² и $\eta_{\text{F}} = 1$ $\bar{W}_V$ он будет равен 0,8 кВт · ч/м³. Удельный тепловой поток, кВт · ч/м³, рассчитывается по уравнению

$$Q_V^{\text{CO}} = 2,394(0,17 + J_{\Gamma} R_{\text{эф}})/\eta_{\text{F}}.$$

При $R_{\text{эф}} = 10^{-4}$ Ом · м² и $\eta_{\text{F}} = 1$ он будет равен 1,36 кВт · ч/м³.

Как видно, в этом случае необходимо отводить значительное количество тепла.

Напряжение электрохимического конвертора значительно меньше, чем напряжение электролизера, поэтому электрохимическую конверсию иногда называют электролизом с деполяризацией. Снижение расхода электрической энергии компенсируется увеличением расхода топлива. В случае, если используется недорогое топливо или продукт неполного сгорания топлива, выбрасываемый в настоящее время в атмосферу, в электрохимическом конверторе можно получить более дешевый водород.

3.4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

В связи с тем что водород производится либо из природного топлива, либо электролизом воды, проведем сравнение лишь этих способов производства водорода. Прогнозные технико-экономические оценки других способов получения водорода были приведены ранее.

3.4.1. *Технико-экономические показатели производства водорода и природного топлива.* Затраты на производство водорода зависят от вида и стоимости исходного топлива, способа производства, мощности установки и ее загрузки. Так, в США затраты на производство водорода из природного газа на давно работающих установках лежат в пределах 80–125 долл/т в пересчете на условное топливо (цены 1985 г.), а на новых установках мощностью $2,8 \cdot 10^6$ м³/день – от 200 до 290 долл/т [86, с. 42–53].

По расчетам Штейнберга и Ченга [175, с. 699] стоимость водорода, получаемого газификацией угля, приведенного к массе условного топлива, в США в ценах 1987 г. лежит в пределах 310–440 долл/т.

В Западной Европе стоимость водорода из природного газа оценивается в 235 долл/т (также в пересчете на условное топливо) (цены 1985 г.), а из импортного угля (2 долл/ГДж) – 320 долл/т [86, с. 175–184].

Следует заметить, что цена на водород зависит от его чистоты. Так, очищенный водород в 5 раз дороже неочищенного. Водород высокой степени чистоты в 13–20 раз дороже неочищенного водорода [86, с. 121–129].

Приведенные затраты на производство водорода были рассчитаны в [14]. Однако в связи с повышением капитальных затрат на оборудование и замыкающих затрат на топливо [110,

111] целесообразно провести новый расчет приведенных затрат на водород. Последние, как и в [14], оценивались по уравнению

$$z_{\text{п}} = z_{\text{к}} + z_{\text{тп}}/\eta_{\text{т}}, \quad (3.31)$$

где $z_{\text{п}}$ – приведенные затраты на водород (на 1 т условного топлива); $z_{\text{к}}$ – капитальная составляющая приведенных затрат; $z_{\text{тп}}$ – замыкающие затраты на топливо; $\eta_{\text{т}}$ – КПД преобразования энергии в генераторах водорода.

Капитальная составляющая рассчитывалась путем увеличения в 1,5 раза соответствующих величин, приведенных в [14]. Замыкающие затраты на топливо принимались из справочника [110]. Значение КПД преобразования топлива принималось равным: 0,6 – для пароводяной конверсии, 0,675 – для парокислородной конверсии и 0,57 – для газификации угля [14]. Результаты расчета приведены в табл. 3.7.

В связи с предстоящим увеличением оптовых цен, а соответственно и замыкающих затрат на топливо в XIII пятилетке, следует ожидать увеличения приведенных затрат на водород, получаемый из природного топлива. Оценки, проведенные на

Таблица 3.7. Расчетные приведенные затраты на производство водорода из природного топлива

Способ получения водорода	Вид топлива	$z_{\text{к}}$, руб/т*	Приведенные затраты		
			руб/т* ¹	руб/т* ²	коп/м ³ * ³
Газификация угля	Канско-ачинский уголь	65–90	100–125	412–515	3,7–4,6
	Каменный уголь Сибири	65–90	122–147	502–605	4,5–5,4
	Каменный уголь европейской части СССР	65–90	152–177	626–729	5,6–6,5
	Природный газ Сибири	8,13	75–92	309–379	2,8–3,4
Пароводяная конверсия	Природный газ европейской части СССР	8,13	100–117	412–482	3,7–4,3
	Природный газ европейской части СССР	10,4	92–107	379–441	3,4–3,9

*¹ В пересчете на 1 т условного топлива.

*² В пересчете на 1 т водорода.

*³ В пересчете на 1 м³ водорода.

основе проекта цен на топливо и индекса цен на оборудование, представленного авторами работы [163], показали, что в этом случае приведенные затраты на водород, получаемый из природного газа европейской части СССР, возрастут до 220–300 руб/т (в пересчете на условное топливо). Приведенные затраты на водород, полученный газификацией каменного угля европейской части СССР, возрастут до 215 руб/т. При новых ценах на природное топливо повысится интерес к использованию угля для производства водорода.

3.4.2. *Технико-экономические характеристики производства водорода методом электролиза воды.* Оценка приведенных затрат производства водорода была проведена авторами работ [14; 108]. Однако, в связи с изменением удельных капитальных затрат на оборудование и тарифов на энергию, целесообразно пересчитать приведенные затраты на водород. Кроме того, целесообразно оценить приведенные затраты на производство водорода в разрабатываемых электролизерах. Как было показано в гл. 2, нагрузка в энергетических системах колеблется во времени в течение суток, недели и по сезонам. Годовое распределение нагрузки приведено на рис. 3.7. Так как тарифы на пиковую энергию (зона III) очень высокие (3,0 коп/(кВт · ч) и выше) [113], то можно показать, что использование пиковой энергии для электролиза воды экономически нецелесообразно. Первоначально рассчитаем затраты на производство водорода в электролизерах в режиме постоянной плотности тока, как это было сделано в [4].

В табл. 3.8 приведены исходные данные для расчета приведенных затрат на производство водорода в электролизерах. Удельные капитальные затраты определялись исходя из имеющихся данных о капитальных затратах на электролизные ячейки, трансформаторы и выпрямители. Как и в [14], полные капитальные затраты на электролизную установку определялись увеличением в 1,5 раза капитальных затрат на основное оборудование. В связи с увеличением цен на металлы и приборы, полученные результаты увеличивались еще в 1,5 раза.

Приведенные затраты на производство водорода оценивались по уравнению

$$z_{\text{п}} = z_{\text{к}} + z_{\text{эл}}/\eta_{\text{эл}}, \quad (3.32)$$

где $z_{\text{эл}}$ – тариф на электрическую энергию; $\eta_{\text{эл}}$ – КПД электролизера.

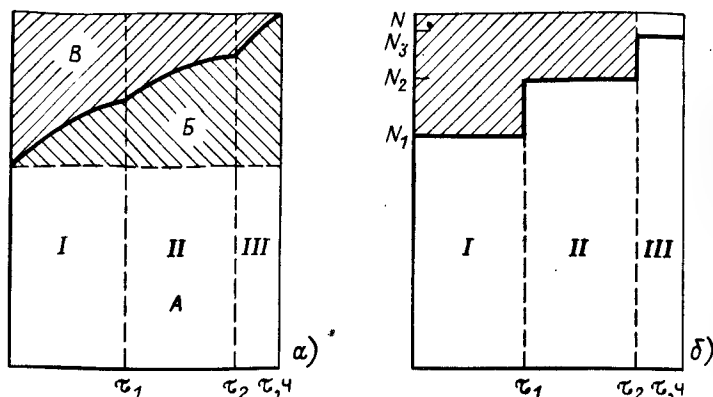


Рис. 3.7. Годовое распределение нагрузки в энергосистеме в изображении непрерывными (а) и дискретными (б) кривыми:

I — ночная; II — полупиковая; III — пиковая зоны нагрузок; N_1 — базисная; N_2 — полупиковая; N_3 — пиковая мощности; A — область постоянной мощности; B — область переменной мощности; B — область неиспользуемой мощности

Таблица 3.8. Параметры электролизеров и условия их работы

Вариант	Электролизер	Плотность тока, $\text{KA}/\text{м}^2$	$\eta_{\text{эл}}$	$\bar{K}_3$, руб/кВт	τ , ч/г
1	Щелочной ФВ-500	3	0,55	168	7620
2	Щелочной улучшенный	4	0,72	300	7620
3	Твердополимерный	6	0,74	350	7620
4	Разрабатываемый щелочной	6	0,79	230	7620
5	Высокотемпературный	4	0,96	210	7620
6	Электрохимический конвертор	4	—	620*	7620
7	Щелочной ФВ-500	3	0,55	168	4000
		2,2	0,6	—	3620
8	Твердополимерный	6	0,74	350	4000
		3,2	0,85	—	3620
9	То же	9,5	0,72	190	4000
		6	0,74	—	3620
10	Разрабатываемый щелочной	9,5	0,72	140	4000
		6	0,79	—	3620

*В рублях на квадратный метр площади электродов.

При дифференциальных тарифах на электроэнергию (зоны I и II на рис. 3.7) уравнение (3.32) можно записать в виде

$$\varepsilon_{\Pi} = 81,42 \left[\frac{\bar{K}_{3,эл} \bar{\beta}_{эл} \cdot 100}{\eta_{эл}(\tau_1 + \tau_2)} + \frac{\varepsilon_{эл1} \tau_1 + \varepsilon_{эл2} \tau_2}{\eta_{эл}(\tau_1 + \tau_2) \eta_c} \right], \quad (3.33)$$

где $\bar{K}_{3,эл}$ — удельные капитальные затраты на электролизную установку, руб/кВт; $\bar{\beta}_{эл} = \bar{\beta}_{эк} + H_0$, $H_0 = 0,12$; $\bar{\beta}_{эк}$ — годовые эксплуатационные расходы как доля от капитальных затрат; $\varepsilon_{эл1}$ и $\varepsilon_{эл2}$ — тарифы на электрическую энергию в зонах I и II (0,7 и 1,2 коп/(кВт · ч) [112]); τ_1 и τ_2 — годовое время работы электролизера в зонах I и II (4000 и 3620 ч) [112]; η_c — коэффициент, учитывающий затраты энергии на собственные нужды и на трансформацию и выпрямление тока; 81,42 — коэффициент пересчета от 1 коп/(кВт · ч) к 1 руб/т (условного топлива).

Расчетные затраты на производство водорода при постоянной плотности тока в электролизерах по вариантам 1–4 табл. 3.8 приведены в табл. 3.9.

Сравнение данных табл. 3.9 и 3.7 показывает, что приведенные затраты на производство водорода при постоянной плотности тока в низкотемпературных электролизерах в 1,3–2,0 раза

Таблица 3.9. Расчетные приведенные затраты на производство водорода методом электролиза

Вариант	z_k , руб/т	Приведенные затраты z_{Π}			Приведенные затраты при реализации O_2	
		руб/т ^{*1}	руб/т ^{*2}	коп/м ^{3*}	руб/т ^{*1}	коп/м ^{3*}
1	79	233	960	8,6	223	8,2
2	102	225	927	8,3	215	7,9
3	114	221	910	8,2	211	7,8
4	75	182	750	6,7	172	6,3
5	56	142	585	5,2	132	4,8
6	42	80–110	380–453	3,4–4,0	—	—
7	75	223	919	8,2	213	7,8
8	110	214	882	7,8	204	7,5
9	81	193	795	7,1	183	6,7
10	60	173	713	6,4	163	6,0

*¹ Приведенные к затратам на 1 т условного топлива.

*² Приведенные к затратам на 1 т водорода.

*³ Приведенные к затратам на 1 м³ водорода.

выше затрат на водород, получаемый газификацией угля, и в 2,0–2,5 раза выше затрат на водород, получаемый конверсией природного газа. Приведенные затраты на водород во вновь разрабатываемых электролизерах соизмеримы с затратами на водород (вариант 4), получаемый газификацией угля, и примерно в 1,5–1,9 раза выше затрат на водород, получаемый из природного газа. Реализация кислорода позволяет снизить приведенные затраты на водород на 5–7%. Аналогичное соотношение между затратами на электролизный водород и водород из природного топлива сложилось за рубежом. Так, затраты на водород, получаемый в электролизерах с капитальными затратами 500–900 долл/кВт и тарифами на энергию 0,01–0,05 долл/(кВт·ч), составляют 500–800 долл/т у.т. (в ценах 1985–87 гг.) [86, с. 121–129; 175, с. 699], что в 2,0–2,5 раза выше затрат на водород, получаемый из природного газа. Реализация кислорода (44–132 долл/1000 кг) более заметно снижает затраты на водород – на 15–30% [86, с. 42–53].

Затраты на производство водорода на небольших электролизерах значительно выше. Например, затраты на водород, получаемый в электролизере с установленной мощностью 14,2 м³/ч (75 кВт), при тарифе на энергию 0,03 долл/(кВт·ч) и пересчитанные на условное топливо, т, лежат в пределах 1200–1600 долл/т (1985 г.) [86, с. 215–225]. Однако цены коммерческого водорода еще выше – 1700–6000 долл/т [86, с. 42–53, 215–225].

Более дешевый водород можно получить в высокотемпературных электролизере и конверторе. Расчет приведенных затрат получения водорода в высокотемпературном электролизере проводился по уравнению

$$z_{\text{п}} = z_{\text{к}} + z_{\text{эл}}/\eta_{\text{эл}} + z_{\text{т,т}} b_{\text{т,т}}, \quad (3.34)$$

где $z_{\text{т,т}}$ – тарифы на тепловую энергию; $b_{\text{т,т}}$ – расход тепловой энергии.

Расход энергии на 1 м³ водорода принимался 3,1 кВт·ч электрической и 2,2 кВт·ч тепловой, удельные капитальные затраты – 620 руб/м² площади поверхности электрода, тариф на тепловую энергию – 1,72 руб/ГДж. Результат расчетов приведен в таб. 3.9 (вариант 5). Из-за отсутствия производства электролизеров эти оценки, как и оценки разрабатываемых щелочных электролизеров, имеют ориентировочный характер. Сравнение их с данными табл. 3.7 показывает, что приведенные затраты на водород, полученный в высокотемпературных электролизерах,

несколько ниже, чем затраты на водород, произведенный с помощью угля, и в 1,2–1,5 раза выше затрат на получение водорода из природного газа.

Для сравнения также выполнен расчет приведенных затрат на водород, получаемый в электрохимическом конвертере. Расчет проводился по уравнению (3.34). Принималось, что электрохимический конвертор работал при плотности тока 4 кА/м² и напряжении 0,3 В. Удельные капитальные затраты составляли 620 руб/м² площади электродов, $\beta_{\text{эл}} = 0,3$, замыкающие затраты на топливо составляли 20–50 руб/т, приведенные к 1 т условного топлива. Как видно из табл. 3.9 (вариант 6), при использовании недорского топлива, например отходящих газов металлургических установок с высоким содержанием СО или Н₂, газообразных продуктов переработки биомассы, приведенные затраты на водород в электрохимическом конвертере могут быть ниже приведенных затрат на водород из природного газа, и тем более на водород, получаемый газификацией угля.

Так как в зоне I рис. 3.7 (ночное время, выходные дни и т.д.) тарифы на энергию ниже, то необходимо рассмотреть экономическую целесообразность работы электролизеров в режиме переменной нагрузки. Приведенные затраты в этом случае можно определить по уравнению

$$z_{\text{п}} = 81,42 \left[\frac{\bar{K}_{\text{з,эл}} \bar{\beta}_{\text{эл}} \cdot 100}{\int_0^{\tau} \eta_{\text{эл}} d\tau} + \frac{\int_0^{\tau} z_{\text{эл}} d\tau}{\eta_{\text{с}} \int_0^{\tau} \eta_{\text{эл}} d\tau} \right]. \quad (3.35)$$

При переходе от графика на рис. 3.7, а к графику на рис. 3.7, б уравнение (3.35) принимает вид

$$z_{\text{п}} = 81,42 \left[\frac{\bar{K}_{\text{з,эл}} \bar{\beta}_{\text{эл}} \cdot 100}{\eta_{\text{эл1}} \tau_1 + \eta_{\text{эл2}} \tau_2} + \frac{z_{\text{эл1}} \tau_1 + z_{\text{эл2}} \tau_2}{\eta_{\text{с}} (\eta_{\text{эл1}} \tau_1 + \eta_{\text{эл2}} \tau_2)} \right]. \quad (3.36)$$

Возможны два вида переменного режима работы электролизера. В первом из них электролизер работает в номинальном режиме в зоне I, т.е. максимальная мощность его соответствует номинальной мощности. Мощность электролизера в зоне II равна 0,6 мощности электролизера в зоне I, поэтому электролизер работает при более низкой плотности тока и соответственно при более высоком значении КПД. Значение $\eta_{\text{эл}}$ определялось по рис. 3.2, 3.3 и 3.6. Данные для расчета и результаты расчета

приведены в табл. 3.8 и 3.9 в виде вариантов 7–8. Как видно, при работе в режиме переменной плотности тока удается снизить удельные затраты примерно на 5%. Возможна работа электролизера в номинальном режиме в зоне II, тогда мощность электролизера в зоне I должна быть в 1,66 раза выше, чем в зоне II, это приведет к уменьшению удельных капитальных затрат и КПД электролизеров (варианты 9 и 10 табл. 3.8). Работа при повышенных плотностях тока приведет к снижению ресурса электролизера, поэтому при расчетах $\beta_{эл}$ принимались равными 0,3. В случае применения электролизера ФВ-500 этот режим работы не обеспечивает экономию приведенных затрат, для более современных электролизеров (варианты 9–10 табл. 3.8) он обеспечивает снижение приведенных затрат на 7–13%. Приведенные затраты на разрабатываемых щелочных электролизерах, работающих в режиме переменной плотности тока, будут практически равны приведенным затратам на водород, получаемый с помощью каменного угля.

В связи с изменением тарифов на электрическую энергию в XIII пятилетке стоимость электролизного водорода возрастет, однако в меньшей степени, чем стоимость водорода, получаемого из природного топлива, так как оптовые цены на топливо возрастут в большей степени, чем тариф на электрическую энергию [163]. Поэтому следует ожидать приближения стоимости электролизного водорода к стоимости водорода, получаемого из природного топлива. Если принять вариант оптовых цен и тарифов, предлагаемых в [163], то приведенные затраты на водород (приведенные к 1 т условного топлива), получаемый в современных электролизерах, составят 280–320 руб/т, а во вновь разрабатываемых электролизерах – 220–240 руб/т, т.е. будут соизмеримы с затратами на водород из природного топлива. При реализации кислорода производство водорода электролизом будет еще выгоднее.

3.4.3. Сравнение экологических характеристик способов производства водорода. Установки для получения водорода из природного топлива дают вредные выбросы. Хотя при электролизе вредные выбросы не образуются (при очистке газов и паров воды от следов щелочи), однако при получении электрической энергии на ТЭС в атмосферу поступают SO_2 , NO_x и другие примеси (см. табл. 2.13). Столяревский А.Я. и Чувелев А.В. [86, с. 94–120] провели сравнение экологических последствий производства водорода по различным технологиям:

паровая конверсия природного газа (ПКПГ), содержащего серу 5 мг/м³ и сажу 0,01%;

электролиз воды (ЭВ) и ТЭС, работающей на донецком угле с содержанием золы 23%, серы 1,7%, при степени золоудаления 0,99% (в массовых долях);

высокотемпературный электролиз (ВТЭ) и высокотемпературный реактор (ВТГР);

газификация угля по методу Лурги (см. § 2.7) и другие методы.

Были рассчитаны суммарные нормализованные выбросы по (2.73). На основании временной типовой методики [52] был рассчитан ущерб на 1 т нормализованных выбросов, составляющий 4,8 руб. Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 3.10. Так как, по мнению авторов, технология ВТЭ–ВТГР не дает вредных выбросов, ущерб в табл. 3.10 не был включен. Аналогично не будет давать вредных выбросов и технология электролиз воды–АЭС, если не учитывать экологические последствия производства атомного топлива и аварий на АЭС.

Как следует из табл. 3.10, наибольшие экологические последствия вызывают технологии электролиз воды – ТЭС на угле и газификация угля. Минимальные экологические последствия имеют технологии (циклы) электролиз–АЭС, ВТЭ–ВТГР и ГЭС–электролиз. Однако следует заметить, что приведенные здесь оценки экологических последствий не учитывают отрицательного воздействия на окружающую среду технологий получения оборудования и материалов, а также положительного влияния использования водорода в тех или иных процессах на окружающую среду [86, с. 94–120].

3.5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Приведенные в § 3.4 технико-экономические оценки электролизеров относятся лишь к затратам на водород, но не отражают изменение затрат на энергию в энергосистеме. Благодаря использованию базисной и полупиковой энергии электролизеры позволяют вытеснить пиковые и полупиковые энергетические установки и заменить их на базовые электростанции, что приведет к экономии топлива и суммарных приведенных затрат. Это

Таблица 3.10. Значения удельного экономического ущерба от вредных выбросов в атмосферу при производстве водорода

Технология	Потребность органического топлива, Т**	Выбросы веществ в атмосферу в тоннах на 1 т водорода					Оценочное значение ущерба в рублях на 1 т водорода
		Твердые частицы	SO ₂	NO _x	CO	Суммарные нормализованные выбросы М	
ПКПГ	2,85	5,7 · 10 ⁻⁴	1,42 · 10 ⁻⁴	11,4 · 10 ⁻³	0,125	0,65	3,1
ЭВ + ТЭС на природном газе*	13,6	10 ⁻²	10 ⁻³	0,08	—	3,5	16,8
Газификация угля	7,52	0,01	0,3	—	—	5	24
ЭВ + ТЭС на угле	14,3	0,035	0,596	0,165	—	19,1	91,

* Расчеты автора книги.

** В тоннах условного топлива на 1 т водорода.

более наглядно можно проиллюстрировать при расчете приведенных затрат на электрическую энергию в энергосистеме, в которой используются электролизеры.

Как указывалось ранее, график нагрузок в энергосистемах весьма неравномерен. Применение водорода в энергосистеме может обеспечить выравнивание графика нагрузок в энергосетях. В часы провала графика нагрузки в электролизной установке генерируются водород и кислород, которые заполняют газохранилище. В часы пик водородная энергоустановка генерирует электроэнергию. В качестве пиковой водородной установки может быть паровая или газовая турбина, ЭХГ и др. Рассмотрение схем водородных пиковых электростанций привело авторов работы [108] к выводу, что большой интерес представляет схема, включающая маневренный атомно-водородный энергоблок (рис. 3.8). Путем кратковременного повышения температуры пара перед турбиной до 773 К при давлении 6 МПа можно повысить КПД использования водорода до 60%. Повышение температуры пара можно осуществить путем смешения насыщенно-

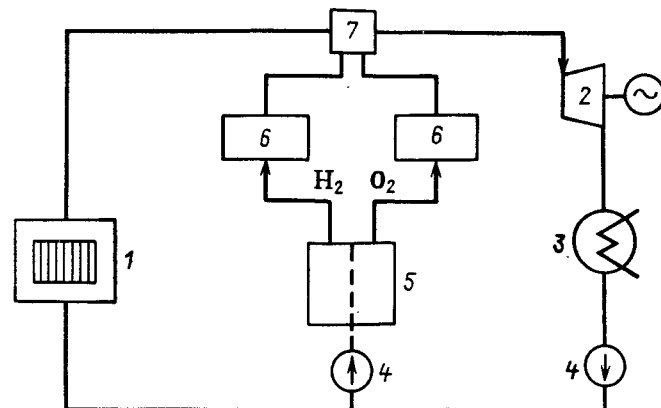


Рис. 3.8. Принципиальная схема маневренного атомно-водородного энергоблока [108]:

1 — ядерный реактор; 2 — турбина; 3 — конденсатор; 4 — насос; 5 — электролизер; 6 — хранилища водорода и кислорода; 7 — камера сгорания

го пара АЭС с высокотемпературным паром, получаемым при сгорании водорода в кислороде.

3.5.1. Сравнение традиционной и атомно-водородной электрогенерирующих систем. Сравним две электрогенерирующие системы, схемы которых приведены на рис. 3.9.

Приведенные затраты для традиционной энергосистемы рассчитывались по уравнению

$$Z_{\pi} = \sum_{ij} N_i (\bar{K}_{\pi i} + q_i \tau_i), \quad (3.37)$$

где N_i — мощность i -й станции; τ_i — годовое время использования установленной мощности i -й станции;

$$\bar{K}_{\pi i} = \bar{K}_{zi} (\bar{\beta}_{\text{эк},1} + H_0),$$

здесь $\bar{K}_{zi}$ — удельные капитальные затраты i -й установки, руб/кВт; $\bar{\beta}_{\text{эк}}$ — вклад капитальных составляющих в эксплуатационные расходы, см. (2.75), $H_0 = 0,12$,

$$q_i = b_{\text{тпи}} z_{\text{тпи}},$$

здесь $b_{\text{тпи}}$ — удельный расход топлива, т*/(кВт · ч); $z_{\text{тпи}}$ — замыкающие расходы на топливо (руб/т*).

* В пересчете на условное топливо.

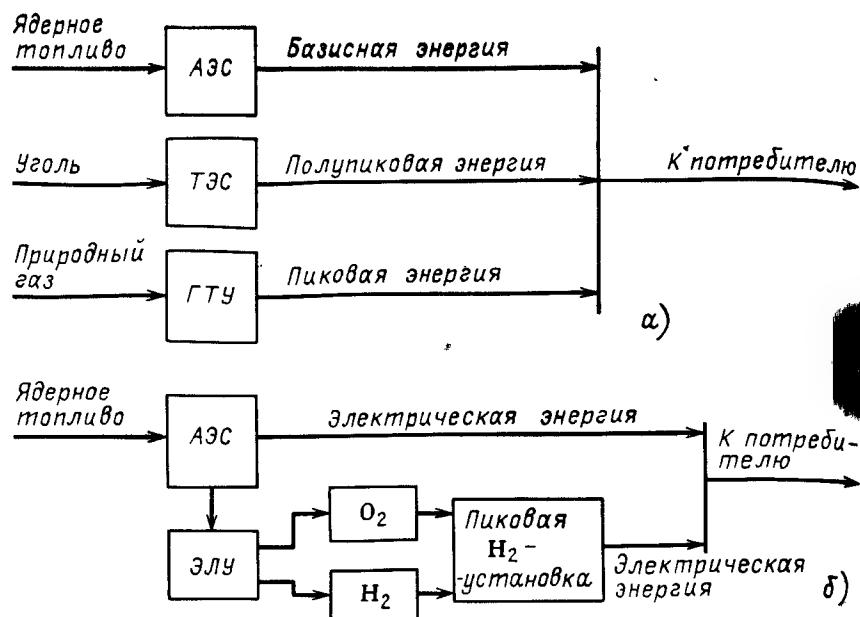


Рис. 3.9. Схема традиционной (а) и атомно-водородной (б) электрогенерирующих систем

Индексом i обозначают типы станций, j – зону работы станции (пиковая, полупиковая, базисная).

Удельные приведенные затраты определялись по уравнению

$$z_{\text{п}} = \frac{z_{\text{п}}}{\sum_j N_i \tau_j} = z_{\text{п}} / W_{\text{г}}, \quad (2.38)$$

где $W_{\text{г}}$ – количество энергии, генерируемой системой.

Принималось, что энергия генерируется на АЭС (базисная), на ТЭС (полупиковая) и ГТУ (пиковая) (рис. 3.9). Число часов использования установленной мощности τ_i в год составляет 7500 (АЭС), 4000 (ТЭС) и 1000 (ГТУ). Значение $\bar{K}_{\text{з},i}$, руб/кВт, равно: 200 (АЭС) и 120 (ГТУ) [110], $\bar{B}_{\text{эк}} + H_0 = 0,24$. Значение $b_{\text{тп}}$, г*/(кВт·ч), составляет: 385 (АЭС), 400 (ТЭС) и 500 (ГТУ), $z_{\text{тп}}$ равны (руб/т*) – 50 (уголь) и 60 – природный газ [110]. Атомно-водородная маневренная установка включает электролизную установку, газохранилище, водородную пиковую надстройку, содержащую камеру сгорания и паровую турбину (рис. 3.8). Приведенные затраты для атомно-водородной системы определялись по системе уравнений:

$$z_{\text{п}} = N_{\text{АЭС}}(\bar{K}_{\text{п,АЭС}} + q_{\text{АЭС}}\tau_{\text{АЭС}}) + N_{\text{ЭЛУ}}\bar{K}_{\text{п,ЭЛУ}} + N_{\text{пик}}\bar{K}_{\text{п,пик}}, \quad (3.39)$$

$$W_{\text{г}} = N_{\text{АЭС}}\tau_{\text{АЭС}} - (N - N_{\text{АЭС}})\tau_{\text{ЭЛУ}}(1/\eta_{\text{пик}} - 1), \quad (3.40)$$

где $N_{\text{АЭС}}$, $N_{\text{ЭЛУ}}$, $N_{\text{пик}}$ – мощность АЭС, электролизеров и пиковой водородной установки; $\eta_{\text{пик}}$ – КПД водородной пиковой установки; $\eta_{\text{пик}} = \eta_{\text{ЭЛУ}} \cdot 0,6$; N – общая мощность системы.

Принимаем, что $\bar{K}_{\text{з,пик}} = 40$ руб/кВт, $\bar{K}_{\text{з}}$ газохранилища – 0,15 руб/м³, значения $\bar{K}_{\text{з,ЭЛУ}}$ и $\eta_{\text{ЭЛУ}}$ принимаем из данных табл. 3.8 (варианты 2 и 4).

Срок окупаемости новой системы определяем из уравнения

$$\tau_{\text{ок}} = (K_{\text{з,ав}} - K_{\text{з,трад}}) / (Z_{\text{эк,трад}} - Z_{\text{эк,ав}}), \quad (3.41)$$

где $K_{\text{з}}$ – капитальные годовые затраты; $Z_{\text{эк}}$ – эксплуатационные годовые затраты (включая расходы на топливо) и индексы "ав" и "трад" – означают атомно-водородную и традиционную системы.

Результаты расчета приведены в табл. 3.11. Как видно из таблицы, приведенные затраты в атомно-водородной системе ниже, чем в традиционной, на 7–10%, срок окупаемости новой системы составляет соответственно 3–5 лет. Новая система обеспечивает замену более 5 млн. т условного органического топлива на ядерное топливо. Кроме того, обеспечивается уменьшение вредных выбросов в атмосферу т/год: $\text{SO}_2 - 2 \cdot 10^5$, углеводородов $1,1 \cdot 10^5$; $\text{NO}_x = 4 \cdot 10^4$; золы – $7 \cdot 10^3$.

В [14] показано, что применение водорода и кислорода для первичного и промежуточного перегрева пара позволит использовать более экономичные турбины, соответственно повысить КПД использования водорода до 75% и увеличить вклад водородной составляющей в генерацию энергии.

Как было показано ранее (см. табл. 3.9), снижение приведенных затрат может быть обеспечено работой электролизера в переменном режиме. В этом случае режим работы всей энергосистемы целесообразно определять оптимизационным расчетом по минимуму приведенных затрат.

3.5.2. Оптимизация атомно-водородной энергосистемы. Проведем оптимизацию атомно-водородной энергосистемы по минимуму приведенных затрат и сравним приведенные минимальные затраты с приведенными затратами традиционной системы, причем будем рассматривать лишь переменную часть нагрузки (рис. 3.7, зона Б).

Разобьем переменную часть мощности на зоны, обозначим диапазон изменяемой мощности коэффициентами $\gamma_1, \gamma_2, \dots$,

Таблица 3.11. Технико-экономическое сравнение электрогенерирующих систем

Показатель	Традиционная система	Атомно-водородная система	
		с современными электролизерами	с разрабатываемыми электролизерами
Мощность, МВт			
установленная базисная	10000	10000	10000
	5600	7900	7870
полупиковая	3000	—	—
пиковая	1400	2100	2130
Мощность электролизера, МВт	—	2000	1915
Годовая выработка электроэнергии, МВт·ч:			
АЭС	$55,4 \cdot 10^6$	$62,40 \cdot 10^6$	$62,19 \cdot 10^6$
	$42 \cdot 10^6$	$59,25 \cdot 10^6$	$59 \cdot 10^6$
полупиковая установка	$12 \cdot 10^6$	—	—
пиковая установка	$1,4 \cdot 10^6$	$3,16 \cdot 10^6$	$3,19 \cdot 10^6$
Годовой отпуск электроэнергии, МВт·ч	$55,4 \cdot 10^6$	$55,4 \cdot 10^6$	$55,4 \cdot 10^6$
Суммарный расход топлива в год, т*:	$21,67 \cdot 10^6$	$22,8 \cdot 10^6$	$22,7 \cdot 10^6$
ядерного	$16,17 \cdot 10^6$	$22,8 \cdot 10^6$	$22,7 \cdot 10^6$
угля	$4,8 \cdot 10^6$	—	—
природного газа	$0,7 \cdot 10^6$	—	—
Приведенные затраты, руб/г	$1158,4 \cdot 10^6$	$1080,3 \cdot 10^6$	$1058,1 \cdot 10^6$
Удельные приведенные затраты, коп/(кВт·ч)	2,1	1,95	1,91
Срок окупаемости, годы	—	4,8	2,9

* Масса условного топлива.

γ_i и т.д., длительность его времени в каждой зоне обозначим через $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_j$, а различные виды электростанций обозначим индексом i . Принимаем, что в атомно-водородной системе электролизная установка работает в режиме переменной мощности, обеспечивая покрытие всей нагрузки в зоне В (рис. 3.7). Тогда упрощенная линейная модель для анализа использования водорода в атомно-водородной изолированной энергосистеме будет описываться уравнениями:

$$\sum_{ij} N_{ij}(\bar{K}_{\pi i} + \tau_i^* q_i) + N_{\text{ЭЛУ}} \bar{K}_{\pi, \text{ЭЛУ}} + \sum_j N_{\text{пик}} \bar{K}_{\pi, \text{пик}} \rightarrow \min; \quad (3,42a)$$

$$\sum N_{ij} + \sum N_{\text{пик}} = \gamma_i; \quad (3,42б)$$

$$q_H \sum N_{\text{пик}j} \tau_j^* = K_{\text{эх}} \sum I_{\text{ЭЛУ}} \tau_{\text{ЭЛУ}}; \quad (3,42в)$$

$$\sum_m \sum_{j=1} N_{mj} = I_{\text{ЭЛУ}} U_{\text{эл}}; \quad (3,42г)$$

$$0 \leq I_{\text{ЭЛУ}} \leq I_{\text{max}}; \quad (3,42д)$$

$$N_p, N_{\text{ЭЛУ}}, N_{\text{пик}} \geq 0, \quad (3,42е)$$

где q_H — расход водорода на генерацию 1 кВт·ч в пиковой установке; $K_{\text{эх}}$ — электрохимический эквивалент водорода, кг/кА·ч; $U_{\text{эл}}$ — напряжение одной электролизной ячейки; $I_{\text{ЭЛУ}}$ — суммарный ток в электролизной установке, $I_{\text{ЭЛУ}} = N_{\text{ЭЛУ}}/U_{\text{эл}}$; $N_{\text{ЭЛУ}}$ — мощность электролизной установки; I_{max} — максимальный допустимый ток на электролизере; τ^* — время, в которое станция i должна эксплуатироваться на полную мощность в зоне графика Б для того, чтобы произвести количество энергии, равное W_{ij} ; N_m — мощность энергосистемы на участке m кривой нагрузки системы, доступная для электролиза. Остальные обозначения такие же, как и в (3.37) — (3.39).

Уравнение (3.42а) описывает годовые приведенные затраты на систему, (3.42б) — необходимый уровень мощности в каждой зоне j , (3.42в) — баланс производства и потребления водорода, (3.42г) — провальную мощность, доступную для электролиза на каждом из интервалов кривой нагрузки, (3.42д) — ограничивает верхний предел нагрузки электролизера. Для построения линейной модели необходима линейная аппроксимация воль-амперной кривой электролизера. Была проведена линейно-кусочная интерполяция кривой

$$IU = \sum p_j IU/I, \quad \sum p_j = 1, p_j \geq 0. \quad (3,43)$$

Линейная модель для анализа традиционной изолированной системы в условиях переменной нагрузки может быть записана следующим образом:

$$Z_{\pi} = \sum_{ij} N_{ij} (\bar{K}_{\pi i} + q_i \tau_j^*). \quad (3,44)$$

Как показали расчеты по (3.42а) — (3.42е) и (3.43), работа атомно-водородной энергосистемы в оптимальном режиме обеспечивает снижение приведенных затрат на 10–20%, по сравнению с атомно-водородной неоптимизированной системой. Соответственно, экономия приведенных затрат в атомно-водородной системе по сравнению с традиционной системой достигнет 8–12%.

При дальнейшем развитии модели (3.42) – (3.44) Н.В. Коровин, В.П. Тельнов и Н.В. Кулешов рассмотрели энергосистемы мощностью порядка 25 ГВт, включающие базовые АЭС и ТЭЦ, в которых в качестве конкурирующих путей выравнивания графика нагрузок в энергосетях рассматривались маневренные КЭС, ГТУ, ГАЭС и водородные аккумулирующие циклы (электролизер-хранилище водорода – водородная электрогенерирующая надстройка АЭС). В результате расчетов установлено, что для широкого диапазона условий оптимальным оказывается вариант совместного использования ГАЭС и водородного цикла. Экономический эффект использования ГАЭС и водородного цикла составляет около 150 млн. руб. В зависимости от характера тепловой нагрузки водородный цикл целесообразно использовать для выравнивания либо суточного, либо сезонного графика нагрузки в сетях. В случае невозможности строительства ГАЭС в энергосистеме ее функции может взять на себя водородный аккумулирующий цикл, причем экономические эффекты использования ГАЭС и водородного цикла близки друг к другу (порядка 140 млн.руб/г.).

В качестве водородного аккумулирующего цикла может быть применена система электролизер – хранилище водорода – электрохимический генератор на основе ТЭС с щелочным электролитом. Такая система, например, разрабатывается для космических орбитальных станций [118]. Проведенные нами расчеты показывают, что применение этого цикла в энергетике станет экономически целесообразным в случае снижения капитальных затрат на ЭХГ в 5–7 раз.

Предложены также другие варианты выравнивания графика нагрузок в энергосистемах с помощью электролиза воды. Примером такого варианта может служить создание энерготехнологического комплекса, включающего энергосистему и производство аммиака или металлургическое производство, использующее водород для восстановления металлов из их оксидов. Как показали расчеты, приведенные в [108; 155, с. 233–248], суммарные приведенные затраты на производство конечного продукта и энергии в энерготехнологическом комплексе, включающем АЭС и электролизеры водорода, значительно меньше, чем при отдельной генерации энергии и получении готового продукта. Например, снижение приведенных затрат в энерготехнологическом комплексе, обеспечивающем генерацию электрической энергии и производство аммиака, примерно на 15% ниже приве-

денных затрат при отдельной генерации энергии и производстве аммиака с использованием природного газа. При этом в энерготехнологическом комплексе можно полностью отказаться от расхода природного газа за счет увеличения расхода ядерного топлива. При росте цен на природный газ выгоды энерготехнологических комплексов будут еще более ощутимыми.

3.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ

За последние 15 лет возникло и развивается новое направление в науке и технике – водородная энергетика и технология. Ожидается значительное увеличение (примерно в 2 раза) потребления водорода к 2000 г. Существенные успехи достигнуты в области электролиза воды, усовершенствованы щелочные электролизеры, созданы новые (твердополимерные и высокотемпературные твердооксидные) электролизеры. Удельный расход электрической энергии на получение водорода в усовершенствованных щелочных и новых электролизерах снижается в 1,4–2 раза.

Приведенные затраты на электролизный водород в настоящее время в 1,5–2,5 раза выше затрат на водород, получаемый из природного топлива. Можно ожидать, что благодаря улучшению характеристик электролизеров и вследствие повышения цен на природное топливо в ближайшие 10 лет приведенные затраты на электролизный водород и водород из природного топлива будут соизмеримы, поэтому роль электролиза воды в водородной энергетике будет возрастать.

Как показали расчеты, приведенные затраты в энергосистеме, включающей АЭС, электролизер и пиковую водородную установку, ниже затрат в традиционной системе. Еще более выгодны энерготехнологические комплексы, объединяющие производство электроэнергии и технологических продуктов, например аммиака, и включающие АЭС, электролизеры и заводы по получению продукта, использующие водород. В энергосистемах с электролизерами и энерготехнологических комплексах сокращается или исключается расход органического топлива за счет увеличения расхода ядерного топлива. В связи с увеличением цен на природное топливо энерготехнологические комплексы будут еще более выгодными.

КРУПНОМАСШТАБНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

4.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

Электрохимические аккумуляторы (ЭА) характеризуются взаимосвязанными параметрами разряда и заряда.

4.1.1. *Напряжение.* Вольт-амперные, разрядные и зарядные кривые ЭА. Разрядное напряжение U_p ЭА описывается уравнением (1.44). С учетом зависимости поляризации и омического падения напряжения от тока и плотности тока уравнение вольт-амперной кривой при разряде ЭА в наиболее простом виде можно записать следующим образом:

$$U_p = E_0 - B_{\text{эх},p} \lg(J_p/J_0) + B_d \lg(1 - J_p/J_{\text{пр},p}) - J_p l_{\text{эл}} R_{\text{ом},p}, \quad (4.1)$$

где $B_{\text{эх}}$ и B_d – предлогарифмические показатели для электрохимической и диффузионной поляризации; $l_{\text{эл}}$ – расстояние между электродами; J_p , J_0 и $J_{\text{пр},p}$ – плотности токов разряда, обмена и предельного; $R_{\text{ом},p}$ – омическое удельное сопротивление ("р" – означает разряд).

Внутреннее сопротивление ЭА dU_p/dJ_p с увеличением тока I_p или плотности тока J_p сначала уменьшается, затем возрастает.

В области рабочих плотностей тока уравнение (4.1) в первом приближении можно линеаризовать:

$$U_p = U_{0p} - R_{\text{эф},p} I_p = U_{0p} - \rho_{\text{эф},p} J_p, \quad (4.2)$$

где U_{0p} – напряжение, полученное экстраполяцией линейной части кривой на ось ординат, $U_{0p} \approx U_{p,c}$ ("р, ц" – разомкнутая цепь).

В процессе разряда растут концентрации (активности) или давления продуктов реакции, уменьшаются концентрации (активности) или давления реагентов (окислителей и восстановителей), поэтому падает напряжение ЭА. Кривая изменения напряжения ЭА во времени называется разрядной кривой. Различают напряжения начальное $U_{\text{нач}}$, конечное $U_{\text{кон}}$ и среднее $\bar{U} = (\sum_i^n U_i)/n$.

Разрядное напряжение возрастает при уменьшении плотности тока и толщины ЭА, увеличении температуры, concentra-

ции реагентов, поверхности электродов, электропроводности электролита и электродов, оптимизации пористой структуры электродов.

Напряжение при заряде ЭА U_z описывается уравнением (1.45). В упрощенном виде зарядную вольт-амперную кривую можно описать уравнением

$$U_z = E_0 + B_{\text{эх},z} \lg(J_z/J_0) - B_{d,z} \lg(1 - J_z/J_{\text{пр},z}) + J_z l_{\text{эл}} R_{\text{ом},z}, \quad (4.3)$$

В области рабочих плотностей тока вольт-амперную кривую можно линеаризовать:

$$U_z = U_{0,z} + I_z R_{\text{эф},z} = U_{0,z} + J_z \rho_{\text{эф},z}, \quad (4.4)$$

где обозначения такие же, как в уравнениях (4.1) и (4.2) ("з" – означает заряд).

В процессе заряда напряжение ЭА возрастает. Кривая изменения зарядного напряжения ЭА во времени получила название зарядной кривой. Зарядное напряжение уменьшается при повышении температуры, концентрации реагентов, поверхности электродов, электропроводности электролита и электродов, уменьшении плотности тока и толщины ЭА, оптимизации пористой структуры электродов.

4.1.2. *Мощность ЭА.* Мощность ЭА при разряде

$$N_p = I_p U_p = U_p J_p S_r. \quad (4.5)$$

Из (4.1), (4.2) и (4.5) видно, что кривая зависимости мощности от тока или плотности тока разряда имеет максимум. Для линейной вольт-амперной кривой (4.2) уравнение (4.5) принимает вид

$$N_p = (U_{0,p} - \rho_{\text{эф},p} J_p) J_p S_r. \quad (4.6)$$

Максимальная мощность ЭА в этом случае достигается при

$$U_p = U_0/2 \text{ и } J_p = U_{0,p}/2\rho_{\text{эф},p},$$

$$N_{p,\text{max}} = U_{0,p}^2 / 4\rho_{\text{эф},p}. \quad (4.7)$$

Важное значение имеет удельная мощность ЭА

$$N_{pm} = N_p/m, \quad (4.8)$$

$$N_{pv} = N_p/V, \quad (4.9)$$

где m и V – масса и объем ЭА.

Удельная мощность ЭА возрастает под воздействием факторов, увеличивающих напряжение, и при уменьшении массы и объема реагентов, электролита, корпуса и других частей ЭА. С увеличением плотности тока уменьшается время разряда ЭА, поэтому при уменьшении времени разряда удельная мощность ЭА растет до определенных пределов.

Мощность зарядного устройства аккумулятора

$$N_3 = U_3 I_3 / \eta_3 = U_3 J_3 S_r / \eta_3, \quad (4.10)$$

где η_3 – КПД зарядного устройства.

Для вольт-амперной кривой (4.4)

$$N_3 = (U_{03} + I_3 R_{эф,3}) I_3 / \eta_3 = (U_{03} + J_3 R_{эф,3}) J_3 S_r / \eta_3. \quad (4.11)$$

4.1.3. Емкость и энергозапас ЭА. Количество электричества, получаемое при разряде ЭА, называют емкостью C . Теоретически емкость можно определить по закону Фарадея

$$C_T = mnF, \quad (4.12)$$

где m – число молей активного вещества в ЭА.

Реальная емкость, полученная при постоянном токе разряда, равна

$$C_I = I_p \tau_p, \quad (4.13)$$

где τ_p – время разряда.

Емкость, полученная при разряде с постоянным внешним сопротивлением $R_{вн}$,

$$C_R = \int_0^{\tau_p} I d\tau \approx \bar{U}_p \tau_p / R_{вн}. \quad (4.14)$$

Емкость зависит от количества активных веществ в ЭА, температуры и тока. Для некоторых ЭА соблюдается эмпирическая зависимость:

$$C = k/I_p^\alpha, \quad (4.15)$$

где α – коэффициент, лежащий в интервале 0,2–0,7.

Аккумулятор может разряжаться не полностью. Поэтому существует понятие "глубина разряда" ЭА $\mu = C/C_{ном}$, где $C_{ном}$ – номинальная емкость ЭА, гарантируемая изготовителем.

Количество электричества, расходуемое на заряд Q_3 , обычно выше емкости ЭА. Отношение

$$\eta_F = C/Q_3 \quad (4.16)$$

называется отдачей по емкости или фарадеевским КПД.

Снижение η_F ниже единицы в основном обусловлено неполным разрядом ЭА, побочными процессами и потерями активных веществ.

Аккумулятор может быть заряжен неполностью. Отношение $\mu_3 = C_{ост}/C_{ном}$ называется степенью заряженности, $C_{ост}$ – остаточная разрядная емкость.

Количество энергии, получаемое при разряде ЭА (энергозапас), определяется по уравнению

$$W_p = \int_0^{\tau_p} U_p I_p d\tau \approx \bar{U}_p^2 \tau_p / R_{вн}. \quad (4.17)$$

Очень важными являются значения удельных энергий ЭА:

$$W_m = W_p/m, \quad (4.18a)$$

$$W_V = W_p/V. \quad (4.18b)$$

Удельная энергия уменьшается с увеличением тока разряда I_p или уменьшением времени разряда τ_p , поэтому удельные энергии относятся либо к определенному значению τ_p либо к определенному значению приведенного тока $j = I_p/C$, где C – емкость ЭА. Количество энергии, расходуемое на заряд ЭА, W_3 больше энергозапаса из-за потери емкости и разности зарядного и разрядного напряжений.

Отношение

$$\eta_W \equiv \eta_{за} = W_p/W_3 = \bar{U}_p C / \bar{U}_3 Q_3 \quad (4.19)$$

называется отдачей по энергии или КПД ЭА.

Из гл. 1 и § 4.1 следует, что КПД аккумулятора растет с уменьшением плотности тока заряда и разряда, с увеличением температуры (до определенных пределов), зависит от побочных реакций, структуры электродов, состава и толщины электролита и других факторов.

4.1.4. *Ресурс и срок службы ЭА.* В процессе циклирования емкость ЭА обычно снижается вследствие потери реагентов, изменения химического состава, структуры и площади поверхности электродов, изменения электролита.

Количество циклов, в течение которых ЭА сохраняет свои характеристики в заданных пределах, называется техническим ресурсом. Если ресурс определен при испытаниях и эксплуатации в определенных условиях, то он называется наработкой. Ресурс зависит от вида аккумулятора, условий заряда и разряда. Однако суммарная энергия, полученная ЭА за все циклы, как правило, не зависит от глубины разряда.

Аккумуляторы также характеризуются сроком службы τ_c , т.е. календарной продолжительностью эксплуатации ЭА после заливки электролита (годы). Между ресурсом и сроком службы имеется непосредственная связь.

4.1.5. *Экономические показатели ЭА.* К экономическим показателям ЭА относятся капитальные затраты на ЭА, удельные капитальные затраты, приведенные затраты и удельные приведенные затраты на единицу энергии.

Капитальные затраты на ЭА $K_{3,ЭА}$ состоят из затрат на постоянную часть ЭА $K_{3,п}$, пропорциональных мощности, и затрат на реагенты, пропорциональных энергозапасу $K_{3,р}$:

$$K_{3,ЭА} = K_{3,п} + K_{3,р} = \bar{K}_{3,п} N_p + (\bar{m}_{ок} \mu_{ок} + \bar{m}_{в} \mu_{в}) \int_0^{\tau_{р, max}} (N_{pi} d\tau / \eta_{ЭАi}), \quad (4.20a)$$

где $\eta_{ЭАi}$ – КПД ЭА и N_{pi} – мощность при плотности тока J_p ; $\bar{m}_{ок}$, $\bar{m}_{в}$ – масса окислителя и восстановителя на единицу энергии при $\eta_{ЭА} = 1,0$; $\mu_{ок}$ и $\mu_{в}$ – цена окислителя и восстановителя; $\tau_{р, max}$ – максимальное время разряда; N_p – номинальная мощность разряда; $\bar{K}_{3,п}$ – удельные постоянные затраты на единицу мощности, не зависящие от времени разряда.

При постоянной мощности N_p

$$K_{3,ЭА} = \bar{K}_{3,п} N_p + (\bar{m}_{ок} \mu_{ок} + \bar{m}_{в} \mu_{в}) N_p \tau_{р, max} / \eta_{ЭА} = N_p (\bar{K}_{3,п} + \bar{K}_p \tau_{р, max}), \quad (4.20b)$$

где $\bar{K}_p$ – стоимость реагентов, приходящаяся на единицу энергозапаса,

$$\bar{K}_p = (\bar{m}_{ок} \mu_{ок} + \bar{m}_{в} \mu_{в}) / \eta_{ЭА}.$$

Удельные капитальные затраты на единицу мощности

$$\bar{K}_{3,ЭАН} = K_{3,ЭА} / N_p = \bar{K}_{3,п} + \frac{(\bar{m}_{ок} \mu_{ок} + \bar{m}_{в} \mu_{в})}{N_p} \int_0^{\tau_{р, max}} \frac{N_{pi} \tau_{pi}}{\eta_{ЭАi}}. \quad (4.21a)$$

При постоянной мощности N_p

$$\bar{K}_{3,ЭАН} = \bar{K}_{3,п} + \bar{K}_p \tau_{р, max} \quad (4.21b)$$

Удельные капитальные затраты на единицу энергозапаса

$$\bar{K}_{3,ЭАВ} = \frac{\bar{K}_{3,п} N_p}{W_p} + \left(\frac{\bar{m}_{ок} \mu_{ок} + \bar{m}_{в} \mu_{в}}{W_p} \right) \int_0^{\tau_{р, max}} \frac{N_{pi} \tau_{pi}}{\eta_{ЭАi}}. \quad (4.21в)$$

При постоянной мощности N_p

$$\bar{K}_{3,ЭАВ} = \bar{K}_{3,п} / \tau_p + \bar{K}_p. \quad (4.21г)$$

Удельные приведенные затраты на энергию, получаемую при разряде ЭА, можно определить по уравнению

$$z_{п} = \frac{\bar{K}_{3,ЭАН} (\beta_{эк} + H_0)}{t_r} + z_{эл} / \eta_{ЭА}, \quad (4.22a)$$

где t_r – продолжительность работы ЭА в году (часы); H_0 – норма

отчисления; $\bar{\beta}_{\text{ок}}$ – доля отчисления от капитальных затрат на эксплуатационные затраты; $z_{\text{эл}}$ – тарифы на электрическую энергию.

В величину $\bar{\beta}_{\text{эк}}$ входят амортизационные отчисления, равные $1/\tau_c$, где τ_c – срок службы (годы).

Удельные приведенные затраты на энергию можно также определить по уравнению

$$z_{\text{п}} = \bar{K}_{\text{э,АВ}}(\beta_{\text{эк}} + H_0) + z_{\text{эл}}/\eta_{\text{ЭА}}. \quad (4.226)$$

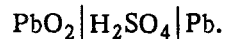
Как видно из уравнений (4.20) – (4.22), экономические показатели зависят от многих факторов: типа ЭА (соотношения $\bar{K}_{\text{э,п}}$ и $\bar{K}_{\text{р}}$), годового срока эксплуатации, режима разряда и заряда, КПД, стоимости реагентов, электролита, конструкционных и вспомогательных материалов, от удельной энергии и мощности.

Удельные затраты снижаются при увеличении удельной энергии и мощности ЭА. Например, увеличение удельной энергии при пятичасовом разряде свинцового аккумулятора с 10 до 40 Вт · ч/кг приводит к уменьшению удельных затрат со 140 до 50 руб/(кВт · ч) и с 700 до 300 руб/кВт.

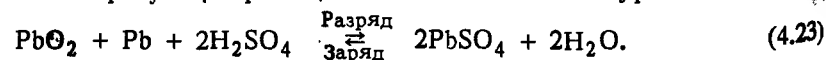
4.2. АККУМУЛЯТОРЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ СЕРИЙНО

В настоящее время в массовом масштабе выпускаются свинцовые, никель-кадмиевые и никель-железные ЭА, серийно-серебряно-цинковые ЭА, небольшими сериями – серебряно-кадмиевые, никель-цинковые и никель-водородные ЭА. Удельная стоимость серебряно-цинковых, серебряно-кадмиевых ЭА весьма высока, поэтому в настоящей книге они не рассматриваются.

4.2.1. *Свинцовые аккумуляторы.* Электрохимическая система свинцовых аккумуляторов состоит из диоксида свинца, свинца и раствора H_2SO_4 :



Токообразующая реакция в ЭА записывается уравнением



Соответственно ЭДС аккумулятора равна

$$E_{\text{э}} = E_{\text{э}}^0 + (RT/F) \ln(a_{\text{H}_2\text{SO}_4}/a_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4.24)$$

где $E_{\text{э}}^0 = 2,041 \text{ В}$, a – активности соответствующих веществ.

Стандартная энтропия реакции (4.23) $\Delta S_{298}^0 = 258,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Отсюда $(\partial E_{\text{э}}^0/\partial T)_{\text{р},298} = 1,31 \text{ мВ/К}$ по расчету и $1,36 \text{ мВ/К}$ по эксперименту.

Значение напряжения разомкнутой цепи $U_{\text{р,ц}}$ мало отличается от $E_{\text{э}}$.

Как видно из (4.24), ЭДС аккумулятора растет с увеличением концентрации H_2SO_4 . Однако с увеличением концентрации H_2SO_4 возрастает скорость коррозии электродов, а при высоких концентрациях кислоты – и омическое сопротивление раствора электролита. Поэтому рабочая концентрация H_2SO_4 в заряженном аккумуляторе лежит в пределах 3,4–5,5 моль/л ($\rho = 1,2 + 1,31 \text{ г/см}^3$), в разряженном – 1,3–2,9 моль/л ($\rho = 1,08 + 1,17 \text{ г/см}^3$).

Активная масса заряженного отрицательного электрода состоит из свинцового порошка (губки), к которому добавляют депассиваторы (BaSO_4) и органические вещества (гуминовые кислоты, лигносульфонат калия, карбоксиметилцеллюлоза, дубители и др.) – расширители, затрудняющие спекание и усадку губки свинца. Активная масса положительно заряженного электрода состоит из порошка диоксида свинца (α - и β - PbO_2).

Активная масса помещается либо в свинцовые решетки-токоотводы (пастированные или намазные электроды), либо в перфорированные свинцовые коробки (коробчатые электроды), либо в перфорированные полимерные трубки со свинцовыми токоотводами в центрах трубок (панцирные электроды). Для улучшения механических и литейных свойств в состав токоотводов обычно добавляют небольшое количество сурьмы. Кроме того, применяются поверхностные электроды, у которых активная масса формируется непосредственно на поверхности свинцовых пластин.

Пастированные электроды обеспечивают более высокую удельную энергию и мощность, но имеют относительно небольшой ресурс (150–400 циклов). Панцирные электроды устойчивы к механическим воздействиям и имеют относительно большой ресурс (1000 циклов и более), но меньшую удельную энергию и мощность, чем пастированные электроды. Аккумуляторы с поверхностными электродами имеют высокий ресурс (1000–1500 циклов), но характеризуются большим расходом свинца, невысокими значениями удельной энергии и мощности.

Для разделения положительного и отрицательного электродов применяют сепараторы: микропористые эбониты (мипор),

поливинилхлорид (мипласт, поровинил) и другие. В качестве материалов баков и моноблоков служат дерево, стекло, эбонит. В последние годы все более широкое применение получают облегченные моноблоки из полиэтилена, полипропилена и других полимеров.

В соответствии с областями и особенностями применения различают стартерные, тяговые, стационарные, авиационные и другие ЭА. Основное внимание в этой книге будет уделено характеристикам стационарных и тяговых аккумуляторов. С середины 70-х годов ведутся широкие исследования, направленные на улучшение параметров свинцовых аккумуляторов и облегчение их обслуживания. Так, созданы необслуживаемые (безуходные) и малоуходные ЭА, в которых для снижения газовой выделения и соответственно потерь воды применяются решетки с уменьшенным содержанием сурьмы, либо решетки из свинцово-кальциевого сплава. Кроме того, в некоторых ЭА используется либо матричный (из стекловолокна), либо желеобразный электролит, содержащий загустители: силикагель, алюмогель и др., [9; 11; 35; 42]. Водород и кислород, выделяющиеся при заряде, взаимодействуют на катализаторе с образованием воды, стекающей в электролит.

Для повышения ресурса подзаряд ведется при постоянном напряжении 2,23–2,28 В [116, с. 49–56]. С повышением температуры заметно повышается потеря емкости, особенно при температуре выше 50°C. Поэтому предложена терморегуляция ЭА.

Параметры ЭА. На рис. 4.1 приведены типичные разрядные и зарядные кривые ЭА. Наклон этих кривых зависит от температуры, плотности тока и типа ЭА. Так, при повышении температуры от 0 до 25°C напряжение при разряде ЭА увеличивается на 50 мВ. Вольт-амперная кривая при разряде ЭА при плотности тока 0,05–2 кА/м², что соответствует $jC = 0,1 \div 4$ ($\tau_p = 10 \div 0,25$ ч), близка к линейной.

Эффективное среднее удельное сопротивление, Ом · м², при 298 К равно: $(2,1 \div 2,2) \cdot 10^{-4}$ у тяговых и стартерных ЭА и $3,2 \cdot 10^{-4}$ — стационарных ЭА. Нормированное сопротивление, В · ч, равно $R_{эф}C$, находится в пределах 0,18–0,23 у стартерных ЭА, 0,14–0,19 у тяговых ЭА и 0,19–0,3 у стационарных ЭА [11, 42].

Удельная энергия возрастает с увеличением времени разряда (уменьшением разрядного тока) (рис. 4.2), при этом уменьшается удельная мощность (рис. 4.3). Удельная энергия выпускаемых промышленностью стационарных ЭА лежит в пределах

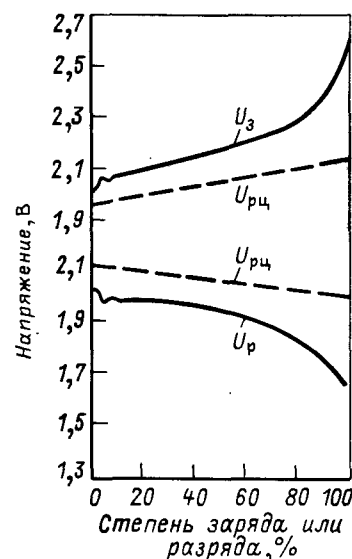


Рис. 4.1. Типичные разрядные и зарядные кривые свинцового ЭА

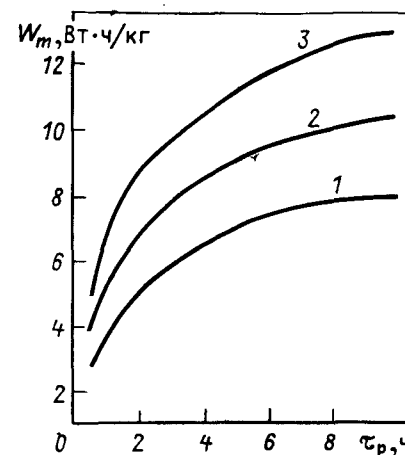


Рис. 4.2. Зависимость удельной энергии стационарных свинцовых ЭА от времени разряда при 298 К:

1 — СКЭ-20; 2 — СК-148; 3 — СН-20

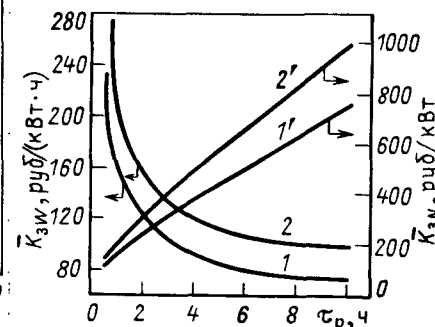
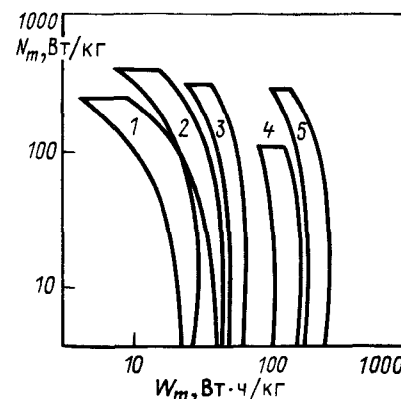


Рис. 4.3. Удельные характеристики аккумуляторов:

1 — свинцовые; 2 — никель-кадмиевые; 3 — никель-цинковые; 4 — хлорцинковые; 5 — серно-натриевые

Рис. 4.4. Кривые удельных капитальных затрат свинцовых ЭА на единицу энергозапаса $\bar{K}_3W$ (1 и 2) и единицу $\bar{K}_3N$ (1' и 2'):

1 и 1' — аккумулятор СК-148; 2 и 2' — аккумулятор СН-20

Таблица 4.1. Параметры

Электрохимическая система	U_p , В	W_m , Вт·ч/кг	W_v , кВт·ч/м ³	Ресурс, циклы
$PbO_2 H_2SO_4 Pb$:				
стационарные	2–1,75	10–30	30–60	1000–3000
тяговые	2–1,75	24–40	60–100	800–1000
$Ni(OH)_2 KOH Cd$	1,24–1	20–40	60–130	1000–2500
$Ni(OH)_2 KOH Fe$	1,24–1	20–45	40–90	1000–2500
$Ni(OH)_2 KOH Zn$	1,7–1,5	50–70	100–150	100–400
$Ni(OH)_2 KOH H_2$	1,3–1,1	40–75	45–80	2000–10000
$Cl_2 \cdot 6H_2O ZnCl_2 Zn$	1,95–1,7	100–150	100–180	500–1500
$Br_2 ZnBr_2 Zn$	1,75–1,7	40–70	10–30	200–500
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Cr^{2+}, Cr^{3+}$	1	20–30	10–50	500–1000
$[Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-} KOH Zn$	1,7–1,6	10	15–30	500–800
$S \beta-Al_2O_3 Na$	1,85–1,75	100–230	190–420	1000–5000

$$*K_{3,N} = \bar{K}_{3,p} + \bar{K}_p \tau_p$$

10–20 кВт·ч/кг, 20–40 кВт·ч/м³ [11; 18; 42]. Удельная энергия тяговых и стартерных ЭА в 1,5–2 раза выше (табл. 4.1). В настоящее время ведутся работы по увеличению удельной энергии ЭА по следующим основным направлениям: снижение толщины решеток; замена свинцовых токоотводов на освинцованные медные, алюминиевые и титановые, оптимизация структуры электродов; уменьшение толщины сепараторов, применение полимерных моноблоков, оптимизация конструкции электродов [11; 42; 98; 101; 119; 136]. Например, применение освинцованных медных решеток повысит энергию батареи ЭА мощностью 14,4 МВт на 12% [119].

При удельной мощности 10 Вт/кг удельная энергия стационарных аккумуляторов достигает 20–40 Вт·ч/кг, а при удельной энергии 10 Вт·ч/кг удельная мощность ЭА достигает 50–100 Вт/кг. Плотность энергии на единицу площади на земле достигает 96 кВт·ч/м² [136, с. 1091–1096]. Коэффициент полезно-

аккумуляторов

Срок службы, годы	КПД, %	Удельные капитальные затраты $\bar{K}_{3,N}$ *		Режим разряда	
		$\bar{K}_{3,p}$, руб/кВт (долл/кВт)	$\bar{K}_p$, руб/кВт·ч, [долл/(кВт·ч)]	Часы	$i_C = I_p / C$
10–30	70–80	60–80	60–100	5	0,2
4–10	65–75	40–50	40–80(50)	5	0,2
8–10	50–60	30–60	90–180	10	0,1
8–10	45–55	30–50	80–150	10	0,1
			(100–200)		
3	55–60	–	(90–100)	5–10	0,1–0,5
5–20	60–70	–	–	–	–
–	55–70	(100)	(40–100)	4	0,25
–	65–70	(150)	(40–100)	–	–
–	65–85	(5–10)	(10–20)	5–10	0,1–0,2
–	65–80	75–80	20–25(30)	5–10	0,1–0,2
		(80–200)			
–	70–80	(50–140)	(5–20)	2–5	0,1–0,5

го действия зависит от режима заряда и разряда и лежит в пределах 70–80%.

Ресурс ЭА составляет 800–1000 циклов у тяговых и 1000–3000 циклов у стационарных ЭА, срок службы 4–10 лет у тяговых и 10–30 лет у стационарных ЭА. Ведутся исследования по повышению ресурса путем введения добавок (α – нафтола, фосфорной кислоты), улучшения сепараторов, применения воздушного перемешивания и др. Так, имеется сообщение о ресурсе ЭА с воздушным перемешиванием 5000 циклов при глубине разряда 80% [136, с. 1091].

Экономические показатели зависят как от удельных характеристик ЭА, так и от режима разряда. С увеличением времени разряда (уменьшением плотности тока) удельные капитальные затраты на единицу мощности растут, а на единицу энергозапаса падают (рис. 4.4). Удельные затраты на ЭА изменяются из-за колебаний цен на свинец и другие материалы. Удельные затра-

Таблица 4.2. Параметры энергоустановки на основе свинцовых ЭА с энергозапасом 10 МВт · ч

Капитальные затраты	Единица измерения	Ток	Удельные капитальные затраты при 1+6- часовом разряде
На батарею ЭА	долл/кВт		300–850
На выпрямители, инверторы	долл/(кВт · ч)	Постоянный	300–140
	долл/кВт	Переменный	60–465
На здание и вспомогательное оборудование	долл/(кВт · ч)	Постоянный	120–28

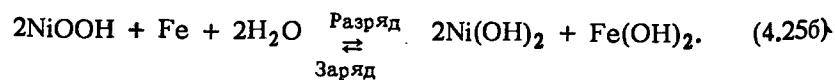
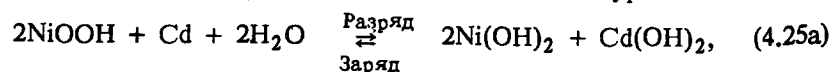
ты складываются из затрат на единицу мощности (60–80 руб/кВт) и на единицу энергии [60–100 руб/(кВт · ч)]. Удельные затраты на новые ЭА за рубежом оцениваются в пределах 40–420 долл/кВт [50 фунтов ст./(кВт · ч)] [98, с. 201–214; 120; 136, с. 1091–1096].

В [122, с. 1589–1594] были оценены экономические показатели энергоустановок на основе свинцовых ЭА с энергозапасом 10 МВт · ч (табл. 4.2) с учетом расходов на выпрямление и инверсию тока, здания, вспомогательные устройства (вентиляторы, противопожарные устройства и др.).

Энергоустановка на свинцовых ЭА с энергоемкостью 50 МВт · ч (5-часовой разряд) оценивается в 11 млн. долл., т.е. 220 долл/(кВт · ч) или 1100 долл/кВт [123].

4.2.2. Щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Электрохимические системы щелочных ЭА включают в себя гидроксид никеля, кадмий или железо и гидроксид калия или натрия.

Токообразующие реакции в ЭА описываются уравнениями:



Напряжение разомкнутой цепи после заряда равно 1,44 В у никель-кадмиевого ЭА и 1,48 В – у никель-железного ЭА. Щелочные ЭА выпускаются в ламельном и безламельном испол-

нениях. В первом случае активные вещества заключены в перфорированные коробки-ламели. Во втором случае применяются спеченные электроды, это повышает капитальные затраты на ЭА. Активная масса положительного электрода, кроме гидроксида никеля, содержит атомных долей, %: графит – до 20, Ba(OH)_2 – 2–3 или Co = 1–5. В активную массу отрицательного электрода добавляют Fe_3O_4 и соляровое масло (к кадмию), а также графит, FeS и NiSO_4 (к железному порошку). Электролитом служит раствор KOH (массовая доля 20–22%) с добавкой 5–20 г/л LiOH или раствор NaOH (массовая доля 15–18%) с добавкой 15 г/л LiOH .

Параметры ЭА. Среднее напряжение ЭА равно 1,24–1,2 В, конечное – 1,1–1 В при $j_c = 0,1 \div 0,2$ (10–5 ч, 0,02–0,06 кА/м²). Удельная энергия 20–34 Вт · ч/кг – ламельных никель-кадмиевых ЭА и 20–35 Вт · ч/кг – никель-железных ЭА. Никель-кадмиевые ЭА имеют более высокую удельную мощность (см. рис. 4.3), меньший саморазряд, чем никель-железные ЭА. В отличие от никель-железных ЭА, никель-кадмиевые ЭА сохраняют работоспособность и при температурах ниже 0°C (до –50°C). Вследствие невысокого перенапряжения побочных реакций при заряде КПД никель-кадмиевых ЭА лежит в пределах 50–57%, никель-железных 45–50%. Ресурс ЭА – 1000–2500 циклов, срок службы 8–10 лет.

Удельные капитальные затраты составляют 90–180 руб/(кВт · ч) и 30–60 руб/кВт у никель-кадмиевых ламельных ЭА, 80–150 руб/(кВт · ч) (100–200 долл/(кВт · ч) у Ni–Cd безламельных ЭА и 30–50 руб/кВт у ламельных никель-железных ЭА.

Ведутся научно-исследовательские работы, направленные на повышение удельных электрических характеристик и КПД. Так, предложено вводить в электроды полимерные связующие, оптимизировать структуру электродов.

О.А. Маландин с сотрудниками [59, т. 3, с. 156–158] предложили металлокерамические оксидно-никелевые и кадмиевые электроды на основе высокопористой крупноячеистой матрицы, состоящей из большого числа полых перемычек треугольной формы с размерами сторон 150–200 мкм и толщиной стенки 5–15 мкм. Удельная поверхность матрицы 3000–7000 м²/м³. Матрица заполняется активной массой (соответственно кадмием или оксидом никеля). Удельная энергия новых ЭА 60–65 Вт · ч/кг при удельной мощности 10 Вт/кг.

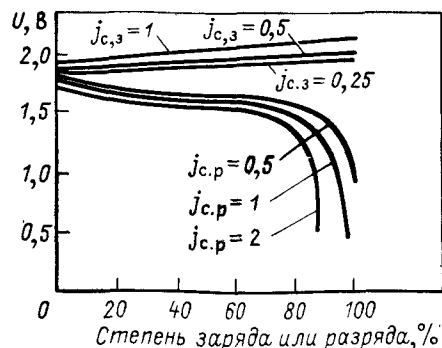
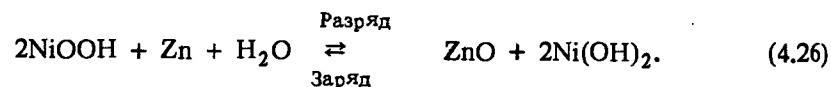


Рис. 4.5. Зарядные и разрядные кривые никель-цинкового ЭА [11]

Разрабатываются никель-железные ЭА с использованием железа высокой степени чистоты и с оптимальной структурой электрода. Удельная энергия новых ЭА достигает 50–56 Вт·ч/кг, КПД – 60–65 % [9, 11, 42].

4.2.3. Никель-цинковые ЭА. Никель-цинковые ЭА были предложены в 1895 г. Г. Михайловским. Интерес к ним возрос в последние годы в связи с разработкой электромобилей. Сейчас они выпускаются небольшими сериями. Токообразующая реакция в ЭА может быть записана в виде



Значение ЭДС равно 1,88 В, напряжение разомкнутой цепи составляет 1,74–1,78 В. В элементе используют электролит, содержащий массовых долей, %: КОН – 30–40 и LiOH – 1. Аккумулятор работает при температурах, близких к комнатным. Зарядные и разрядные кривые ЭА приведены на рис. 4.5 [11]. Как видно, напряжение относительно мало изменяется при разряде, номинальное напряжение равно 1,6 В при рабочей плотности тока около 0,6 кА/м² [131].

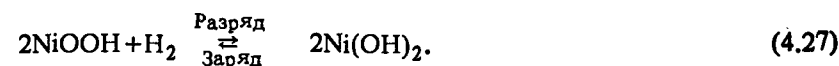
Удельная энергия ЭА при $j_c = 0,1 \div 0,5$ лежит в пределах 50–70 Вт·ч/кг и 100–150 Вт·ч/м³ [11; 16], а КПД – 55–60% [42; 131]. Характеристики ЭА приведены в табл. 4.1 и на рис. 4.3 (кривая 3).

Наиболее сложной при разработке ЭА оказалась задача повышения ресурса. Ухудшение характеристик ЭА вызывается отравляющим воздействием цинкат-ионов на положительный электрод, перемещением активной массы цинка, разрушением сепаратора и другими факторами.

Для повышения ресурса вместо ламельных применяют металлокерамические положительные электроды, вводят добавки в раствор (LiOH, K₂HPO₄), в электроды [Ca(OH)₂, K₂HPO₄, MgO], используют стабильные сепараторы. Все это позволяет увеличить ресурс до 400 и более циклов [131], а срок службы до трех лет и более. Капитальные затраты на ЭА оцениваются в 300 марок/(кВт·ч) [42], 100 долл/(кВт·ч), 50 фунтов ст./(кВт·ч) [120].

4.2.4. Никель-водородные ЭА. Никель-водородные ЭА были предложены в СССР в 1964 г. [129]. Сейчас они разрабатываются во многих странах и выпускаются небольшими сериями [9; 11; 42; 132, с. 286–292].

Токообразующая реакция записывается в виде



Аккумулятор состоит из металлокерамического оксидно-никелевого электрода, матричного электролита (KOH в асбесте или в титанате калия) и пористого водородного отрицательного электрода с катализатором (платиной 30 г/м² или скелетным никелем). Батарея ЭА находится в прочном облегченном баллоне (рис. 4.6) из специальной стали, в котором хранится водород, выделяющийся при заряде ЭА. Давление водорода при заряде возрастает обычно до 3,5 МПа, при разряде – уменьшается до 0,4–0,6 МПа. По изменению давления можно судить о степени заряда или разряда ЭА. Возможно хранение водорода в виде гидридов, например LaNi₅H_x или TiFeH₂ (см. § 2.7). В этом случае давление в ЭА не превышает 0,6 МПа.

Среднее напряжение при разряде 1,2 В, при заряде 1,5–1,6 В [11]. Плотность разрядного тока может достигать 1 кА/м². Удельная энергия ЭА 40–75 Вт·ч/кг и 45–80 кВт·ч/м³. При использовании гидридного способа хранения удельная объемная энергия может быть увеличена в 1,5 раза. Значения КПД ЭА составляют 60–70%. Аккумулятор имеет высокий ресурс – 1000–2000 циклов при глубоких разрядах и до 10000 циклов – при разрядах до 30%.

К недостаткам ЭА необходимо отнести высокий саморазряд из-за взаимодействия водорода с гидроксидом никеля.

4.2.5. Основные области применения ЭА [9, 11, 18, 42]. Широкое применение ЭА, прежде всего стартерные, нашли на транс-

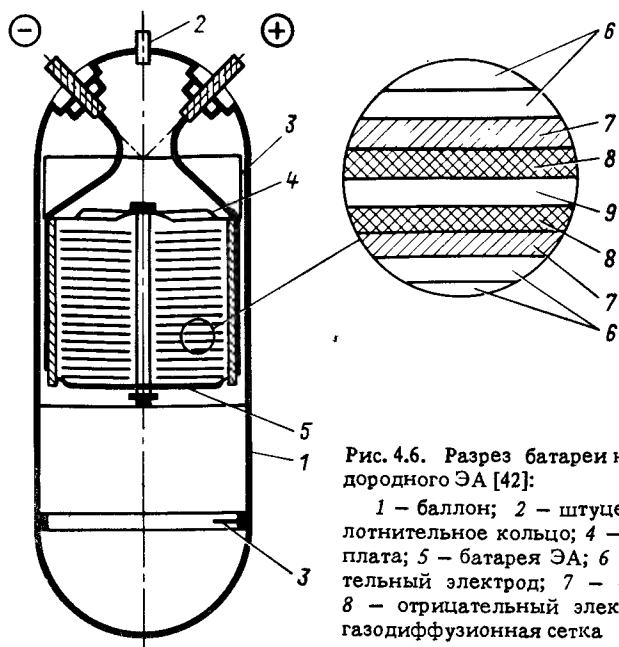


Рис. 4.6. Разрез батареи никель-водородного ЭА [42]:

1 — баллон; 2 — штуцер; 3 — уплотнительное кольцо; 4 — концевая плата; 5 — батарея ЭА; 6 — положительный электрод; 7 — сепаратор; 8 — отрицательный электрод; 9 — газодиффузионная сетка

порте. Автомобильные стартерные ЭА, предназначенные для запуска двигателей и питания приборов неработающего автомобиля, имеют напряжение 12 В, емкость 40–200 А · ч. Учитывая, что в мире в 70-е годы насчитывалось более 300 млн автомобилей, рост парка автомобилей, общий энергозапас стартерных автомобильных аккумуляторов можно оценить в 250–350 млн кВт · ч. Кроме того, стартерные ЭА устанавливаются на самолетах, сельскохозяйственных, дорожных и строительных машинах. В качестве стартерных используются свинцовые ЭА (марки Ст). На транспорте ЭА применяются также для питания приборов и средств автоматики (железнодорожные вагоны, суда, аэродромы и др.).

В качестве тяговых нашли применение аккумуляторы на шахтных электровозах, электрокарах и электропогрузчиках. В мире насчитывается около 1 млн электрокаров и электропогрузчиков с тяговыми ЭА [133]. В СССР годовой выпуск тяговых ЭА составляет около 1,5 млн.кВт·ч. Для этих целей используются никель-железные и свинцовые ЭА емкостью от 40 до 1200 А · ч.

Стационарные ЭА применяются для питания приборов на метеостанциях, телефонных станциях, радиостанциях, а также

как аварийные источники электроснабжения в больницах, гостиницах, кинотеатрах, промышленных предприятиях, вычислительных центрах и других объектах. В энергетике стационарные ЭА используются на электростанциях и подстанциях для питания вспомогательного оборудования и цепей постоянного тока. В качестве стационарных ЭА служат свинцовые, никель-железные, иногда никель-кадмиевые ЭА.

Кроме того, ЭА применяются для питания бытовых и переносных приборов, а также в новых отраслях техники: для космоса, в океанотехнике, электронике, медицине и других областях. Суммарные энергозапасы ЭА можно оценить в 300–400 млн кВт · ч.

На производство ЭА используется 55% всего добываемого свинца, 25% — кадмия, значительная часть никеля и серебра [133].

Развитие науки и техники открыло новые области применения ЭА: электромобили, аккумулирование энергии возобновляемых источников, сглаживание графика нагрузок в энергосетях. Для этих целей совершенствуются традиционные и создаются новые аккумуляторы.

4.3. НОВЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

В лабораториях изучается большое число новых видов ЭА, некоторые из них находятся в стадии опытно-конструкторской разработки. Среди вновь разрабатываемых ЭА представляют интерес для крупномасштабного аккумулирования энергии низкотемпературные галогенно-цинковые ЭА, воздушно-металлические ЭА, редокс-ЭА и высокотемпературные серно-натриевые ЭА и сульфидно-литиевые ЭА.

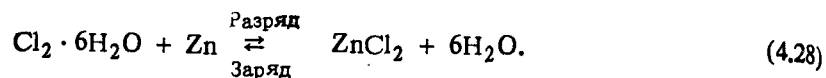
Широким фронтом ведется исследования аккумуляторов с Li-анодом, с органическими полимерными электродами и с неводными и твердыми электролитами. Хотя перспектива их применения для целей крупномасштабного аккумулирования энергии не ясна, однако их высокие удельные энергетические характеристики заслуживают внимания.

4.3.1. Хлор-цинковые ЭА. Хлорный электрод имеет положительное значение потенциала и высокую электрохимическую активность, поэтому был предметом изучения специалистами, работающими в области ХИТ. Однако хлор коррозионноактивен и токсичен, поэтому очень важно обеспечить его безопасное

хранение. Хлор может храниться в виде твердого хлоргидрата $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который образуется при взаимодействии хлора с водой при температуре ниже $9,6^\circ\text{C}$. Твердый хлоргидрат безопасен в обращении и занимает небольшой объем.

На основе системы хлоргидрат – цинк разработан новый ЭА [131; 135, с. 262–270, 317–319; 136, с. 1069–1074, 1051–1056; 137].

Токообразующая реакция может быть представлена уравнением



Аккумулятор состоит из отрицательного цинкового электрода и положительного электрода (пористый графит, активированный окислением, платинированный титан). Напряжение разомкнутой цепи – 2,12 В, разрядное напряжение 1,95; 1,7 и 1,5 В при J_p соответственно 0,4; 0,5 и 1,6 кА/м^2 .

Аккумуляторная энергоустановка состоит из батарей аккумуляторов, контуров циркуляции растворов Cl_2 и ZnCl_2 (рН составляет 2–5), емкости для хранения $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и системы терморегулирования. Для уменьшения опасности дендритообразования в электролит вводят добавки NaCl и KCl . Система должна работать в узких пределах температур, так как при температуре выше 9°C не образуется хлоргидрат, а при температуре ниже -10°C раствор замерзает после заряда ЭА.

Растворимость хлора в растворе при $P = 10^5$ Па невелика (0,1 моль/л) и уменьшается при увеличении температуры и концентрации ZnCl_2 . Удельная энергия при 4-часовом режиме разряда ($j_{c,p} = 0,25$) составляет 70–150 $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и 80–180 $\text{кВт} \cdot \text{ч/м}^3$. КПД установки, однако, невелик (55–65%), но прогнозируется его увеличение до 70%. Ресурс ЭА составляет 500–1500 циклов. Капитальные затраты оцениваются в пределах 40–100 $\text{долл/кВт} \cdot \text{ч}$ (500–700 долл/кВт). Характеристики установки приведены в табл. 4.1 и рис. 4.3 (кривая 4).

Из новых аккумуляторов хлор-цинковые ЭА относятся к наиболее разработанным. В США испытаны установки с энергозапасом 50 $\text{кВт} \cdot \text{ч}$, 500 $\text{кВт} \cdot \text{ч}$ (10 кВт и 125 кВт). Планируются испытания установки мощностью 2 МВт (6 $\text{МВт} \cdot \text{ч}$) и создание установок мощностью до 20 МВт. В Японии предложена также энергоустановка, в которой хлор поглощается органическим растворителем [45, с. 986]. Собрана и испытывается установка мощ-

ностью 10 кВт с КПД 72%. Готовится к испытанию установка мощностью 60 кВт .

К недостаткам ЭА относится высокий саморазряд (50% за 50 ч). Однако применение ионообменных мембран позволяет снизить скорость саморазряда до 0,1% за 1 час. Недостатком ЭА также следует считать наличие в системе большого количества токсичного реагента – хлора.

4.3.2. Бром-цинковые ЭА. Аналог хлора – бром при комнатной температуре находится в жидком состоянии, что облегчает его хранение и обращение с этим окислителем, поэтому ведется разработка бром-цинковых ЭА в нескольких лабораториях и фирмах [42; 45, с.992–998; 98, с.733–797; 131; 132, с.63–78; 135, с. 262, 331; 136, с. 863–867, 1063–1068; 1091–1096, 1156–1163; 175, с. 33].

Токообразующая реакция может быть записана в виде



Напряжение разомкнутой цепи 1,85 В.

Аккумулятор состоит из цинкового электрода, катионообменной или микропористой мембраны, положительного бромного электрода (пористого графита или титана). Рабочая температура – $25\text{--}35^\circ\text{C}$. Для снижения потерь брома и саморазряда предложено связывать бром в комплексные соединения путем введения в катодитный раствор бромида цинка и HBr (рН составляет 2–3), лигандов (например, четвертичных соединений аммония). Для уменьшения дендритообразования в анолит вводят специальные ингибиторы.

Разрядное напряжение при $J_p = 0,2\text{--}0,5 \text{ кА/м}^2$ лежит в пределах 1,75–1,70 В.

Неполностью пока решены проблемы коррозии электродов и других материалов.

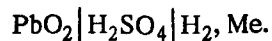
Аккумуляторная установка состоит из батареи ЭА, контуров циркуляции анолита и католита, баков хранения электролита и реагентов, а также комплексообразователя, сепаратора (от H_2), систем терморегулирования и автоматики.

Удельная энергия установки при 8-часовом режиме разряда составляет 40–70 $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и 10–30 $\text{кВт} \cdot \text{ч/м}^3$, КПД лежит в пределах 58–80%. Ресурс ЭА составляет пока 300–500 циклов. Удельные капитальные вложения оцениваются в пределах 40–100 $\text{долл/(кВт} \cdot \text{ч)}$. Характеристики ЭА приведены в табл. 4.1.

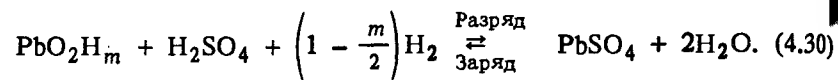
Созданы и испытаны батареи ЭА мощностью 10 кВт, испытывается батарея ЭА мощностью 100 кВт (500 кВт · ч), разрабатывается энергоустановка мощностью 5 МВт (25 МВт · ч).

Предстоит еще решить ряд проблем перед широкомасштабным применением ЭА: увеличение ресурса, в частности снижение дендритообразования цинка, уменьшение скорости саморазряда, коррозии и др.

4.3.3. Свинцово-водородные аккумуляторы. Экономия свинца в свинцовых ЭА может быть обеспечена при замене отрицательного свинцового электрода на водородный [139]. Электрохимическая система ЭА имеет вид



Токообразующая реакция может быть представлена уравнением



В растворе 5–7 М H_2SO_4 ЭДС составляет 1,75–1,8 В. Работа свинцово-водородного ЭА аналогична работе никель-водородного ЭА [см. (4.24)]. При заряде ЭА выделяется водород, который заполняет все свободное пространство ЭА, при этом возрастает давление в ЭА. На положительном электроде образуется протонированный диоксид свинца. При разряде ЭА реакции идут в обратном направлении. В качестве материала отрицательного электрода используется уголь с платиновым катализатором (примерно 1 г/м²). Предварительные оценки показывают, что удельная энергия ЭА (примерно 50 Вт · ч/кг) приближается к удельной энергии никель-водородного ЭА, но свинцово-водородный ЭА дешевле никель-водородного. Кроме того, саморазряд у свинцово-водородного ЭА ниже, чем у никель-водородного ЭА.

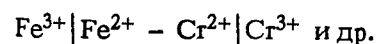
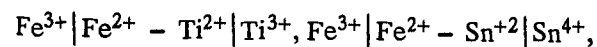
4.3.4. Редокс-аккумуляторы. Электрохимическая система редокс-аккумуляторов состоит из двух окислительно-восстановительных подсистем [42; 45, с. 1018–1021; 136, с. 863–867, 841–849, 911–918; 122, с. 1647]. В табл. 4.3 приведены характеристики некоторых редокс-реакций.

Как видно из таблицы, разность потенциалов между различными системами невелика. Большинство редокс-реакций характеризуется высоким значением плотностей токов обмена.

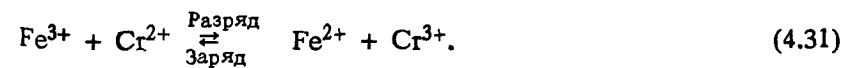
Таблица 4.3. Стандартные электродные потенциалы E^0 и плотности токов обмена некоторых редокс-реакций на Pt

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$	Плотность тока обмена	
		Раствор	$J_0, \text{А/м}^2$
$\text{Cr}^{2+} - e^- = \text{Cr}^{3+}$	–0,408	1 М НСl	1–30
$\text{V}^{2+} - e^- = \text{V}^{3+}$	–0,256	–	–
$\text{Ti}^{3+} - e^- = \text{Ti}^{4+}$	–0,04	6 М НСl	10
$\text{Sn}^{2+} - 2e^- = \text{Sn}^{4+}$	+0,15	3,5 М НСl	0,1–30
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36		60* 15–40**
$\text{SbCl}_6^- + 2e^- = \text{SbCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$	+0,746	3 М НСl	1
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77	(0,2+2) · 10 ^{–3} М Fe^{2+} и Fe^{3+} 1 М НСl	6,6–10
*2 · 10 ^{–3} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 2 · 10 ^{–3} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 1 М КСl			
**0,1 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 0,01 + 0,01 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 2 М КОН			

Изучено несколько вариантов редокс-пар:



Наиболее разработанными является ЭА с электрохимической системой $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} - \text{Cr}^{2+} | \text{Cr}^{3+}$. Токообразующая реакция записывается в виде



Аккумулятор состоит из двух пористых (обычно графитовых) электродов, разделенных анионообменной или микропористой мембраной, предотвращающей прямое взаимодействие компонентов двух подсистем. Система $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ имеет высокую обратимость (см. табл. 4.3), поэтому поляризация на положительном электроде относительно невелика и имеет в основном диффузионную природу. Так, анодная поляризация на пористом уголь-

ном электроде в растворе 2 М FeCl₂ и 2,8 М NH₄Cl при температуре 298 К составляет 100 мВ при плотности тока 500 А/м² и 115 мВ при плотности тока 1000 А/м².

Скорость реакции на отрицательном электроде ниже, чем на положительном, поэтому рекомендуется применение катализаторов: карбида циркония, висмута, сплава свинец – золото (Au до 0,25 г/м²).

Катодитом служит раствор хлорида железа и HCl, концентрация которых в заряженном состоянии равна, моль/л: 1,7 FeCl₃ и 4 HCl. Анолитом используется раствор 1,5 М CrCl₂ и 4 М HCl (в заряженном состоянии). Рабочая температура равна 40–60°C.

Японские исследователи [45, с. 1018–1021] используют раствор 1 М HCl + 2 М HBr, к которому в анолит вводится 7 М CrCl₂, в катодит – 7 М FeCl₃.

Аккумуляторная установка состоит из батареи аккумуляторов, контуров циркуляции, баков для хранения реагентов, системы контроля и автоматики.

Удельная энергия ЭА составляет 20–30 Вт · ч/кг, 10–50 кВт · ч/м³, КПД – 65–85%, ресурс 500–1000 циклов. В Японии созданы и испытаны энергоустановки мощностью 10 кВт (80 кВт · ч). Удельные капитальные затраты оцениваются в 5–10 долл/кВт, а стоимость реагентов – 10–20 долл/(кВт · ч). Для повышения КПД предложено использовать выделяющийся водород в ТЭ [45, с. 1018].

Одной из важных задач в разработке редокс-аккумуляторов является создание недорогих и устойчивых ионообменных мембран. К достоинству железо-хромовых редокс-ЭА следует отнести невысокие капитальные затраты, высокий КПД, возможность достижения большого ресурса. К недостаткам – наличие токов утечек, потребность в солях хрома и в устойчивой анионообменной мембране.

Разновидностью редокс-аккумуляторов можно считать редокс-металлические (комбинированные) ЭА, у которых один электрод обратимый металлический, другой электрод окислительно-восстановительный [98, с. 812–816; 122, с. 1574–1581; 136, с. 863; 911–918; 141].

Примером такого ЭА может служить щелочной ферроцианид-но-цинковый аккумулятор, состоящий из отрицательного цинкового электрода и положительного пористого электрода с обратимой системой ([Fe(CN)₆]³⁻ | [Fe(CN)₆]⁴⁻), разделенных ка-

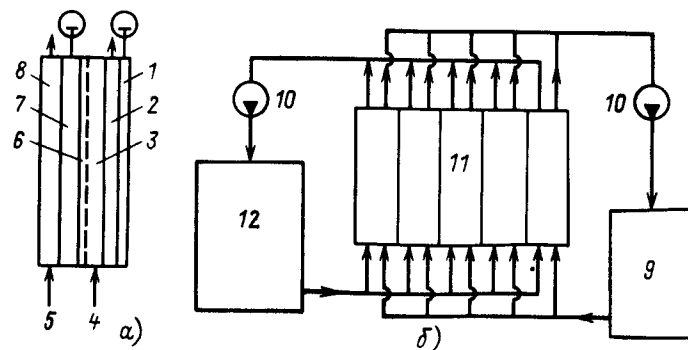
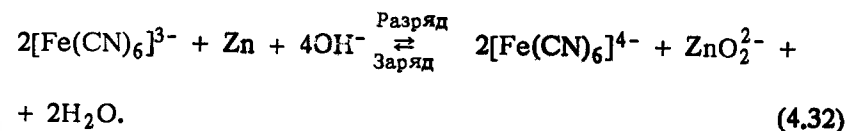


Рис. 4.7. Схема редокс-цинкового ЭА (а) и блок-схема установки на основе ЭА (б):

1 – подложка цинкового электрода; 2 – слой цинка; 3 – камера анолита; 4 – подвод анолита; 5 – подвод католита; 6 – мембрана; 7 – пористый (графитовый) электрод; 8 – камера католита; 9 – емкость для раствора цинката натрия; 10 – насосы; 11 – батарея ЭА; 12 – емкость для ферро- и феррицианидного раствора

тионитовой мембраной. Токообразующая реакция может быть представлена уравнением



Напряжение разомкнутой цепи 1,78 В.

Аккумулятор, разработанный фирмой "Локхид" (США) (рис. 4.7, а), состоит из пористого графитового (войлочного) электрода, прижатого к катионообменной мембране (нафион в первом варианте) и отрицательного электрода, состоящего из подложки и цинкового слоя. Материалом подложки служит либо медь, либо сталь, покрытая кадмием. Расстояние между подложкой и мембраной – 1,9 мм. Первые ЭА собирались из электродов площадью 60 см².

При плотности тока 0,35 кА/м² и концентрации NaOH 2 моль/л напряжение при разряде 1,6–1,70 В, при заряде – 1,94 В. Вольт-амперная кривая в широком диапазоне нагрузки имеет линейный характер. Достигнуты 800 4-часовых циклов при КПД 76–80%.

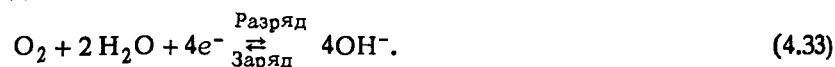
Испытаны такие ЭА с электродами площадью 1000 см², проводятся работы по созданию недорогих катионообменных мембран. Имеется сообщение [60] о создании мембраны из полисульфона, стоимость которой (55 долл/м²) в шесть раз дешевле стоимости мембраны нафион. Материал мембраны состоит из длинных

цепей полисульфона с привитыми ионогенными группами на основе серы и кислорода. Он может выпускаться в виде тонких пленок. Первые экземпляры пленки прошли испытания в течение 500 2-часовых циклов, обеспечивая КПД батареи ЭА 77%.

Установка на основе редокс-аккумулятора (рис. 4.7, б) состоит из батареи ЭА, систем циркуляции анолита и католита, емкости для анолита и емкости-кристаллизатора для католита.

Удельная энергия установки оценивается в 10 Вт · ч/кг и 16–36 кВт · ч/м³. Удельные капитальные затраты на установку оцениваются в 80–200 долл/кВт и примерно 30 долл/(кВт · ч). Как показали наши расчеты, удельные капитальные затраты составляют примерно 220 руб/кВт при 6-часовом режиме разряда, причем основную часть затрат составляют затраты на раствор ферри- и ферроцианида. Значения $K_{з,п}$ и $\bar{K}_p$ равны соответственно 70–80 руб/кВт и 20–25 руб/(кВт · ч).

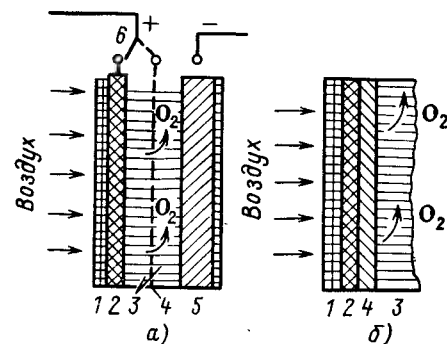
4.3.5. Металловоздушные ЭА. На положительном электроде данных аккумуляторов протекает обратимая реакция, суммарное уравнение которой в щелочном растворе можно записать в виде



При разряде ЭА расходуется кислород воздуха, при заряде – выделяется кислород в окружающую среду. Осуществление этой реакции связано с определенными трудностями. Для ускорения реакции разряда необходимы активные катализаторы. При заряде ЭА наряду с выделением кислорода происходит окисление катализатора, которое приводит к ухудшению его активности. Поэтому разработать обратимый и стабильный катализатор пока не удастся. Для увеличения срока службы ЭА используют либо схему с дополнительным электродом (рис. 4.8, а), либо с бифункциональным положительным электродом (рис. 4.8, б) [9; 11]. Ионизация кислорода воздуха при разряде ЭА происходит на воздушном электроде, имеющем гидрофобный слой, к которому подается воздух, и активный слой с катализатором ионизации кислорода. В схеме с дополнительным электродом между воздушным и металлическим (отрицательным) электродом вводится металлическая сетка или высокопористая пластина 4, которые не препятствуют прохождению ионов от отрицательного к положительному электроду и устойчивы в растворе щелочи. При заряде ЭА сетка включается в цепь и на

Рис. 4.8. Схема ЭА с дополнительным электродом (а) и схема бифункционального электрода (б):

1 – гидрофобный слой воздушного электрода; 2 – активный слой воздушного электрода; 3 – раствор электролита; 4 – сетка или пористая пластина для выделения кислорода; 5 – металлический электрод; 6 – переключатель

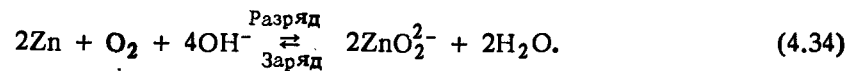


ней выделяется кислород, а воздушный угольный электрод с активным катализатором не работает, поэтому его характеристики не ухудшаются. К недостаткам этой схемы относится необходимость переключения каждого элемента батареи ЭА при переходе от разряда к заряду и обратно.

Бифункциональный электрод кроме гидрофобного и активного слоев имеет гидрофильный, обычно никелевый, слой (слой 4 на рис. 4.8, б), обращенный к раствору щелочи и каталитически активный в реакции выделения кислорода. В гидрофильном слое выделяется кислород при заряде ЭА. Активный слой воздушного электрода при этом не работает. Однако ресурс бифункционального электрода ниже ресурса электрода в схеме с дополнительным электродом.

К особенностям ЭА следует отнести необходимость очистки воздуха, поступающего на электроды, от диоксида углерода с помощью раствора щелочи.

Воздушно-цинковые ЭА. Токообразующая реакция в наиболее простом виде может быть представлена уравнением



Рабочее напряжение ЭА при разряде 1,6 В и выше. Созданы образцы ЭА и батареи ЭА как с дополнительными, так и бифункциональными электродами.

Энергоустановка на основе этих ЭА состоит из батареи аккумуляторов, контура циркуляции электролита с цинкат-ионами, емкости для хранения раствора электролита и цинкат-ионов.

Удельная энергия установки при $j_{\text{Ср}} = 0,1 \div 0,2$ составляет 80–130 Вт · ч/кг. КПД установки относительно невелик, примерно 40%, что является серьезным недостатком этих ЭА.

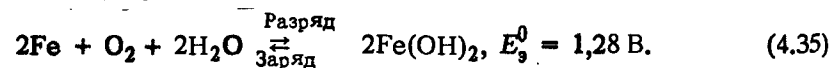
Одной из основных проблем при разработке этих ЭА является увеличение ресурса, который не превышает 200 циклов. Ухудшение характеристик ЭА вызвано образованием дендритов цинка, перемещением цинка по поверхности электродов, разрушением сепаратора, отравлением воздушного электрода. Изучаются пути увеличения ресурса: разработка более устойчивых сепараторов, вибрация цинкового электрода, применение устойчивых воздушных электродов.

Предложены установки на основе этих ЭА с циркулирующими суспензированными цинковыми электродами [11; 42], однако ресурс этих ЭА также невелик.

Поэтому разрабатываются механически регенерируемые ЭА. После разряда ЭА отработанные электроды и раствор электролита заменяют новыми. Отработанный раствор регенерируют в специальной установке. Однако этот вид аккумулирующих установок очень сложен для эксплуатации, удельная энергия их относительно невелика.

Воздушно-железный ЭА. В связи с трудностями обеспечения длительной обратимой работы цинкового электрода в воздушно-металлическом ЭА было предложено использовать в качестве отрицательного железный электрод.

Токообразующая реакция ЭА записывается уравнением



В ЭА используется усовершенствованный железный электрод, подобный электроду новых никель-железных ЭА (см. § 4.3). Предложены также двухслойные электроды, состоящие из металлокерамического железного слоя с широкими порами (транспортного слоя) и слоя с узкими порами, содержащего активное железо, сажу и органическое связующее [9]. Положительным электродом служит описанный ранее бифункциональный воздушный электрод.

Для улучшения работы ЭА рекомендуется вводить в воздушный электрод катализаторы: пирополимеры порфиринов или фталоцианинов, оксиды и др. В качестве электролита используется раствор 6–7 М КОН, рекомендуется циркуляция раствора электролита.

Рабочее напряжение при $j_{\text{Ср}} = 0,05 \div 0,2$ равно 0,8–0,65 В, при заряде 1,75 В. Разработаны батареи ЭА с энергозапасом до 30 кВт · ч. Ресурс ЭА достигает 300 циклов. Удельная энергия при $j_{\text{Ср}} = 0,05 \div 0,2$ равна 70–115 Вт · ч/кг. Капитальные затраты – 40 долл/(кВт · ч) [45, с. 1066–1072].

Основным недостатком воздушно-железного ЭА является невысокое значение КПД – около 30%. Это обусловлено высокими значениями поляризации электродов при заряде и разряде и выделением водорода на железном электроде при заряде. Кроме того, невелика удельная мощность ЭА – 20–40 Вт/кг.

4.3.6. Аккумуляторы с неводными растворами электролитов.

В связи с успешной разработкой и освоением производства первичных элементов с литиевым анодом и неводными растворами электролитов с высокой удельной энергией возникла идея создания ЭА с неводными растворами электролитов. Первоначально в качестве отрицательного электрода использовался лишь литий, имеющий высокую теоретическую удельную емкость (3,85 А · ч/г) и отрицательное значение потенциала.

Аккумуляторы с литиевыми электродами [42; 51; 98, с. 80; 146; 151]. Одной из основных проблем в разработке таких ЭА оказалась необходимость улучшения циклируемости литиевого электрода. В процессе циклирования литий пассивируется и постепенно теряет свою активность. Кроме того, литий осаждается в рыхлой форме с образованием дендритов.

Основными факторами, влияющими на циклируемость лития, являются условия циклирования и природа растворителя и электролита. С увеличением плотности тока и глубины разряда циклируемость электрода ухудшается. Подбором растворителей и электролитов можно увеличить плотность тока и заряд лития.

Так, если в растворе 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате удается получить при плотности тока 25 А/м² заряд до 10 кКл/м² при эффективности 56%, то в растворе 2,5 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане при плотности тока 100 А/м² – до 400–600 кКл/м² при эффективности 96%. Для предупреждения взрыва рекомендуется применять LiAsF_6 вместо LiClO_4 .

Достаточно большое число циклов (до 500 кКл/м²) получено в растворе LiAsF_6 в 2-метилтетрагидрофуране. Рекомендуется также применение смеси растворителей, например 2-метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурана, этиленкарбоната или пропиленкарбоната с эфирами (диоксоланом, демитоксиэтаном).

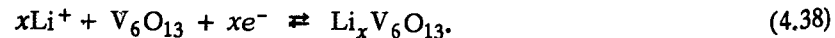
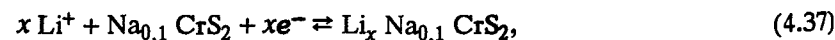
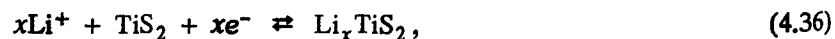
ном). Большое внимание в последнее время уделяется сульфолану, устойчивому в широком диапазоне потенциалов и температур.

Для снижения склонности лития к пассивации рекомендуются глубокая очистка электролита и растворителя. Растворители очищают перегонкой, фильтрацией через колонки, например с безводным оксидом алюминия. Качество осадка лития удается улучшить введением в раствор некоторых добавок, например CS_2 , POCl_2 , PSCl_2 , POBr_2 , VOCl_2 , N_2O (добавки-очистители). Наиболее эффективной оказалась добавка PSBr_2 (0,1 моль/л). Полезным оказалось добавление соли LiBr , при разряде ЭА выделяется Br_2 , который затем растворяет дендриты лития.

Для улучшения структуры осадка металла и предотвращения дендритообразования применяют сплав лития с алюминием. Однако в течение времени при циклировании электрода происходит старение сплава. Кроме того, примеси в алюминии вызывают пассивацию лития. Тем не менее применение сплава приводит к повышению эффективности анодного процесса, удается получить заряд до 1200 ККл/м².

Активными веществами положительного электрода служат соединения слоистой или канальной структуры: халькогениды и оксиды переходных металлов: TiS_2 , MoS_2 , CrS_2 , MoS_3 , NbSe_3 , V_2O_5 , $\text{Na}_{0,1}\text{CrS}_2$, VCrS_2 , $\text{Na}_{0,2}\text{Cr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$, $\text{Ca}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-x}\text{V}_6\text{O}_{13}$, MoO_3 , Mo_6O_8 , Cr_3O_8 , $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, а также графит и SO_2 . По мнению итальянских и болгарских исследователей весьма перспективны катоды из ванадиевой бронзы $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$.

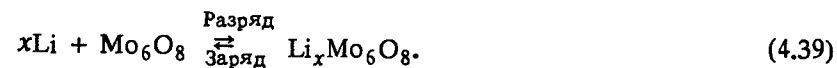
В процессе разряда ионы лития внедряются в соединения слоистой или канальной структуры, например



В различных лабораториях изучаются ЭА с неводными растворами электролитов с различными типами положительных электродов. Однако пока не удалось полностью решить проблему предотвращения пассивации лития.

Наиболее интенсивно разрабатываются ЭА на основе систем $\text{Li}|\text{SO}_2$, $\text{Li}|\text{TiS}_2$, $\text{Li}|\text{MoS}_2$, $\text{Li}|\text{V}_6\text{O}_{13}$, $\text{Li}|\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}|\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}|\text{MoO}_3$,

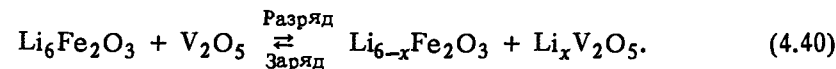
$\text{Li}|\text{VCrS}_2$, $\text{Li}|\text{C}$, $\text{Li}|\text{Mo}_6\text{O}_8$, $\text{Li}|\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ [146; 149]. Обнадеживающие результаты получены в Канаде [146] для ЭА с токообразующей реакцией



Электролит – раствор 1 М LiAsF_6 в пропиленкарбонате с полимерным сепаратором. Разрядное напряжение ЭА равно 2 В, зарядное напряжение – 2,1 В, наработка – до 1000 циклов. Однако плотность тока невелика – 5–20 А/м² при температуре 25–50°C. Цилиндрические ЭА с $\text{Li}|\text{SO}_2$ фирмы "Бэллард" (США), с емкостью 1,8 А·ч имеют рабочее напряжение 2,9 В, максимальный ток разряда до 10 А, удельную энергию 180–200 Вт·ч/кг и 300–350 Вт·ч/м³. Саморазряд ≤ 0,1% за 1 месяц, рабочие температуры от –40 до +75°C [149].

Канадская фирма "Моли Энерджи Лимитед" [83, с. 89–101; 149] выпускала небольшими сериями (200–300 батарей в сутки) цилиндрические ЭА со спиральными электродами. В ЭА использовалась система $\beta\text{-MoS}_2|\text{LiAsF}_6$, смесь растворителей Li с пропиленовым сепаратором. Наработка составляла 200–400 циклов (напряжение 2,6–2,4 В), удельная энергия – 150 Вт·ч/кг, максимальная удельная мощность – до 128 Вт/кг. ЭА фирмы EIC (США) системы $\text{Li}|\text{TiS}_2$ емкостью 5 А·ч имеют разрядное напряжение 2 В, удельную энергию – 195 кВт·ч/м³, наработку 200 циклов. Замена лития на сплав LiAl увеличивает наработку до 1000 циклов, но снижает удельную энергию на порядок [149]. На основе системы $\text{Li}|\text{V}_6\text{O}_{13}$ создан ЭА с удельной энергией 195 кВт·ч/м³ и наработкой 100 циклов [149].

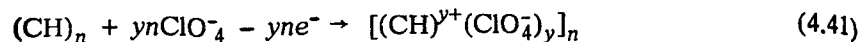
Из-за пассивации лития для отрицательного электрода используются его соединения, например LiWO_2 , $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$. При работе ЭА происходит перенос лития от одного электрода к другому, поэтому эти ЭА получили название челночных. Токообразующая реакция одного из таких ЭА может быть представлена уравнением



Следует отметить, что рассматриваемые аккумуляторы могут также выполнять функции высокочастотных конденсаторов. Так, ЭА на основе системы $\text{Li}|\text{C}$ – диаметром 44,5 и высотой 18,5 мм

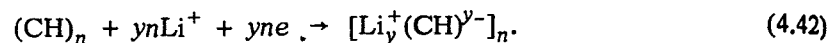
имели емкость 1 Ф при напряжении 5,5 В, т.е. на порядок выше емкости лучших новых конденсаторов [149].

Аккумуляторы с полимерными электродами [51; 135, с. 31; 146; 151]. Недавно было открыто, что электрическая проводимость некоторых полимеров, например полиацетилена, при электрохимическом окислении или восстановлении резко возрастает. Например, электрическая проводимость полиацетилена после электрохимического окисления (легирования)

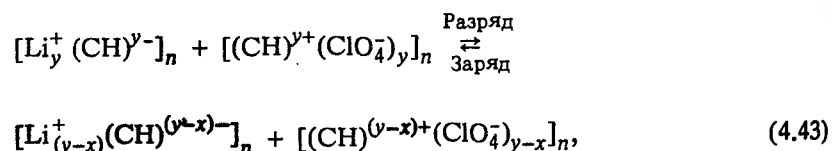


при $u = 0,02$ возрастает с $10^{-9} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

При электроокислении (легировании) полимер принимает ионы ClO_4^- , при восстановлении (легировании) – ионы Li^+ :



Это свойство полиацетилена открыло возможность создания новых ЭА, в которых электродами могут быть полимерные материалы. Уравнение токообразующей реакции в ЭА с легированными полиацетиленовыми электродами имеет вид



где y – степень первоначального заряда ЭА (доля легирующей добавки), x – степень разряда ЭА (уменьшение доли легирующей добавки при разряде).

Если бы значение y было равно 1, то удельная энергия ЭА была бы очень велика. Однако значение y пока не превышает 0,1, поэтому удельная энергия этих ЭА заметно ниже удельной энергии ЭА с Li-электродами.

Предложены комбинированные ЭА, у которых отрицательный электрод – литиевый, а положительный – полимерный. Например, изучена ЭА системы



Разрядное напряжение ЭА составляет 1,8–0,5 В, удельная энергия – 200–160 Вт · ч/кг, удельная мощность – 49–320 Вт/кг.

К недостаткам полиацетилена относится его быстрая деградация при окислении кислородом, растворенным в электролите, и взаимодействие с примесями.

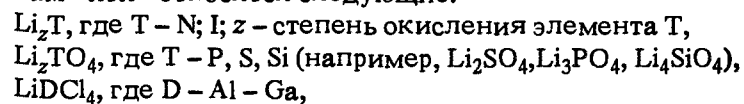
Предложены другие полимерные материалы для электродов: производные полиацетилена $(-\text{CH}-\text{C}-\text{R})_n$, где R – алкильная или арильная группы; полиметилтиофен; политиофен; полиметафенилсульфид; политрифторпропилен; полифенилен; полипарафенилен; полипиррол; полианилин, полисероуглерод и другие.

Легирующими компонентами служат катионы щелочных и щелочноземельных металлов: Al^{3+} , Zn^{4+} , Ti^{4+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , R_3A^+ , R_4MH^+ , где R – арил, алкил и их сочетания; M – N, P или As; A – S или O. Анионными добавками могут быть ClO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SO_4^{2-} , SO_3CF_3^- и др.

В качестве материала положительного электрода рекомендуется полианилин [151], так как он стабильнее других полимеров, характеризуется высоким ресурсом. Ожидается, что ЭА с анодом из Li – сплава и полианилиновым электродом может иметь ресурс до 200 циклов с глубоким разрядом и до 2000 циклов с неглубоким разрядом и удельную энергию до 200 Вт · ч/кг. Более высокими характеристиками обладают аккумуляторы, в которых используется волокнистый (кристаллический) полианилин. Следует отметить, что полианилин может быть использован в ЭА с водными растворами.

4.3.7. Аккумуляторы с твердыми электролитами. Открытие высокопроводящих твердых неорганических и органических электролитов (см. § 1.6) вызвало большой интерес к разработке ЭА с такими электролитами. В качестве отрицательных электродов в ЭА используются литий или полимерные материалы. Электролиты. В аккумуляторах данного типа используются твердые электролиты с проводимостью по ионам лития. Ежегодно синтезируются новые электролиты или обнаруживается ионная проводимость у известных соединений [59, с. 114; 83, с. 78–80; 151].

К числу изученных твердых электролитов с проводимостью по ионам лития относятся следующие:



двойные молибдаты [например, $\text{Li}_2\text{Ca}_2(\text{MoO}_4)_3$], $\text{Li}_{16-2x}\text{D}(\text{TO}_4)_4$, где $\text{T} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{D} - \text{Zn}, \text{Mg}$, $0 < x < 4$ [например, лисикон $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$],

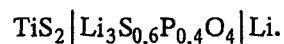
смеси $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{LiOH} - \text{Li}_2\text{SO}_4$, тройные соединения $\text{Li}_2\text{S} - \text{Li}_n\text{X} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{S} - \text{Li}_n\text{X} - \text{B}_2\text{S}_3$, где $n = 1$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2$, $\text{X} = \text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$; $n = 3$, $\text{X} = \text{PO}_4$ [например, $\text{Li}_2\text{S} - \text{LiI} - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{298} = 0,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$)], $\text{Li}_3\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ ($\sigma_{298} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), $2,5\text{LiI} \cdot \text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$, Li_3AlN_2 , Li_6SiN_4 .

Большой интерес вызывают электролиты, представляющие собой твердые растворы солей лития в полимерном растворителе. В качестве полимера чаще всего используется полиэтиленоксид (ПЭО) — $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)_n$. Соли имеют анионы Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_3^- и др.

Удельная проводимость смеси полиэтиленоксида с этими солями при 60°C лежит в пределах $10^{-4} - 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а смеси с LiClO_4 при 100°C $(3 \div 10) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Аккумуляторы с литиевым электродом [105; 149; 151]. В ЭА с твердым электролитом литий в меньшей степени пассивируется и менее склонен к образованию дендритов при циклировании, чем в ЭА с неводными растворами. Это позволяет значительно повысить наработку ЭА.

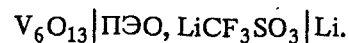
В качестве материалов положительных электродов используются те же материалы, что и в ЭА с неводными растворами электролитов, рассмотренные ранее. Чаще всего используются TiS_2 , V_6O_{13} , MoO_2 . Уже разработано и испытано несколько вариантов ЭА с различными электрохимическими системами. Один из вариантов ЭА имел следующую электрохимическую систему:



Толщина ЭА была 100–200 мкм. При плотности тока $0,15 \text{ А/м}^2$ напряжение при разряде составляло 2,5–1,5 В. При глубине разряда 20% после 2000 циклов емкость упала на 20%. При плотности тока $0,06 \text{ А/м}^2$ и глубине разряда 75% емкость упала на 10% после 200 циклов.

Наибольший интерес проявляется к ЭА с твердым полимерным электролитом на основе смеси полиэфигов, прежде всего полиэтиленоксида (ПЭО) с солями LiClO_4 или LiCF_3SO_3 . Рабочая температура аккумулятора с ПЭО 100–150°C.

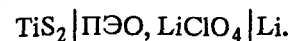
Испытан ЭА с электрохимической системой



Толщина электролита, мкм, была 25–36, $\text{Li} - 300$, $\text{V}_6\text{O}_{13} - 50-100$. Площадь электродов $0,72 \text{ см}^2$. Напряжение разомкнутой

цепи при циклировании уменьшалось от 3,6 до 3 В. При плотности тока $0,5-5 \text{ А/м}^2$ характеристики стабилизировались после 10-го цикла. Нарботка была 100 циклов, удельная энергия $100 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Электроды больших размеров изготавливаются либо в виде рулонов, либо в виде гармошки. Испытаны ЭА с электродами в виде гармошки площадью до 500 см^2 .

Более высокую проводимость имеют электролиты, состоящие из смеси ПЭО и LiClO_4 , поэтому во многих лабораториях изучаются ЭА с этим электролитом. Так, изучена система



Площадь электродов 4 и 7 см^2 , толщина электролита 0,1–0,16 мкм, лития 0,1 мкм. Катод содержал (в объемных долях): $\text{TiS}_2 - 40-50\%$, графит — 10%, остальное ПЭО. При температуре 100°C получены удельная энергия до $100 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, удельная пиковая мощность — 200 Вт/кг и наработка 250 циклов.

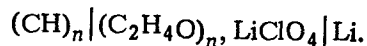
С целью снижения рабочей температуры ведется работа по изысканию новых полимерных твердых электролитов, состоящих из смеси полиэфигов. Так, ЭА с этими электролитами, Li -анодами и катодами из MoO_2 выдержали 400 циклов при $J_p = 0,03 \text{ А/м}^2$ и 20 циклов при $J_p = 0,2 \text{ А/м}^2$.

Работы по твердотельным ЭА с Li -анодами идут широким фронтом, но пока не вышли из лабораторий. Достигнут ресурс до 400 циклов, имеются сообщения о ресурсе до 800 циклов. Удельная энергия ЭА составляет до $100 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и $200 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$. Однако время зарядно-разрядных циклов относительно небольшое. Стоимость ЭА пока довольно высока [$250-475 \text{ долл}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$], в том числе 40–70% составляет стоимость электролита. Характеристики ЭА резко ухудшаются при температуре ниже 25°C . Эти ЭА найдут применение в первую очередь для энергообеспечения слаботоковых электронных устройств. Перспектива создания ЭА большой мощности и с длительными разрядно-зарядными циклами не ясна. Однако работы над твердотельными ЭА развиваются настолько стремительно, а результаты настолько интересны, что создание ЭА больших мощностей и емкостей вполне возможно.

Аккумуляторы с полимерными электродами [137]. Электролитами в этих ЭА могут быть твердые соединения с проводимостью по ионам Li^+ , рассмотренные ранее, а также по ионам Na^+ , например насикон $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 -$

$P_2O_5 - ZrO_2$, а также полиэфиры. Электродами в них могут быть полимерные пленки, рассмотренные ранее.

Предложены также ЭА с Li-анодами и полимерными катодами, например



Толщины, мм, равны: анода – 0,3, катода – 0,3 и электролита ПЭО в смеси с солями лития – 0,1. Напряжение разомкнутой цепи 1,9 В, удельная энергия около 60 Вт · ч/кг.

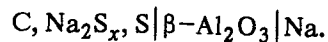
К достоинствам этих ЭА можно отнести низкий саморазряд и удобство в обращении при использовании в тех или иных устройствах. Поэтому они могут служить для питания миниатюрных приборов и электронных схем. Однако значения удельных емкостей и энергий этих ЭА ниже, чем у ЭА с катодами из неорганических материалов.

4.4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

4.4.1. Серно-натриевые аккумуляторы. В 1967 г. сотрудники фирмы "Форд" (США) сообщили о разработке нового ЭА, в котором окислителем служила сера, восстановителем – натрий, а электролитом – β -алюминат натрия ($\beta-Al_2O_3$). Вскоре исследования и разработка нового ЭА развернулись во многих странах мира [42; 45, с. 1012, 1041, 2127; 136, с. 1126–1130; 131; 135, с. 232–236, 310–315; 137; 153].

Большой интерес к ЭА объясняется высоким значением теоретической удельной энергии, недефицитностью и невысокой ценой реагентов и исходных компонентов электролита.

Принцип работы и токообразующая реакция. Электрохимическая система ЭА может быть записана в виде



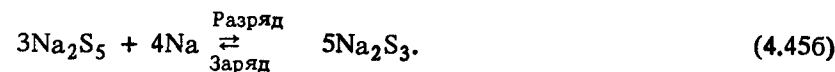
Интервал рабочих температур 300–350°C. При этих температурах сера, натрий и продукты реакции – сульфиды натрия Na_2S_x при $x \geq 3$ находятся в расплавленном состоянии. Твердый электролит $\beta-Al_2O_3$ имеет проводимость по ионам Na^+ (см. § 1.6).

Токообразующую реакцию можно представить в виде



Процесс восстановления серы обычно проводят до Na_2S_3 . При дальнейшем восстановлении образуются продукты (Na_2S_2, Na_2S), которые при температурах 300–350°C находятся в твердом состоянии, что осложняет работу ЭА.

Реакция (4.45) протекает минимум через две стадии:



Напряжение разомкнутой цепи заряженного ЭА при рабочих температурах лежит в пределах 2,08–2,07 В.

Электролиты. В серно-натриевом ЭА в основном применяется β -алюминат натрия, используются также натрий-проводящие стекла. В последнее время проявляется интерес к другим высокопроводящим электролитам с проводимостью по ионам натрия, например $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, имеющему проводимость при 300°C $\sigma \geq 20 \text{ См}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [42].

β -Алюминат натрия имеет состав $Na_2O \cdot xAl_2O_3$. Существуют несколько модификаций этого соединения; две из них $\beta-Al_2O_3$ ($x = 8+11$) и $\beta''-Al_2O_3$ ($x = 3+5$) представляют интерес для разработчиков ЭА.

Идеальная кристаллографическая структура β -алюмината натрия представляет собой шпинельные блоки, между которыми находятся слои, состоящие из ионов натрия и кислорода. Элементарная ячейка $\beta-Al_2O_3$ состоит из двух, а ячейка $\beta''-Al_2O_3$ – из трех шпинельных блоков.

Электрическая проводимость поликристаллического $\beta-Al_2O_3$ ($\sigma_{573} = 3+10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) значительно ниже проводимости монокристаллического $\beta-Al_2O_3$ ($\sigma_{573} = 20+33 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). С увеличением температуры проводимость $\beta-Al_2O_3$ растет в соответствии с уравнением (1.95) при $\sigma_0 = 823 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $E_A = 66 \text{ кДж/моль}$ (для монокристаллов $\beta-Al_2O_3$). Проводимость $\beta''-Al_2O_3$ в 2–5 раз выше. Добавление оксидов лития, магния к $\beta-Al_2O_3$ приводит к увеличению проводимости и стабилизации последнего.

Применяемые в настоящее время поликристаллические электролиты имеют $\sigma = 10+28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300–350°C.

Разработка ЭА на первом этапе в значительной мере тормозилась из-за малого ресурса электролита, обусловленного рас-

том электронной проводимости и появлением микротрещин при циклировании. Ресурс удалось значительно повысить (число циклов до 5000–1200, значение суммарного заряда – до 2000 А·ч/см²) путем тщательной очистки исходных материалов, применением однородных по размеру исходных частиц электролита (2–4 мкм) и совершенствованием технологии. Твердые электролиты имеют форму либо тонкостенных (толщиной 1–4 мм) пробирок длиной до 0,6 м, либо тонких дисков.

Технология изготовления включает ряд стадий:

прокаливание при температуре 1200–1400°C смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с карбонатом натрия с добавкой небольшого количества Li_2O (0,7% в массовых долях) или MgO ;

формование электролита путем изостатического прессования, экструзии или электрофоретического осаждения из раствора порошка в органическом растворителе,

спекание при температуре 1500–1700°C в герметичном сосуде (для предотвращения улетучивания Na_2O), изготовленном обычно из MgO .

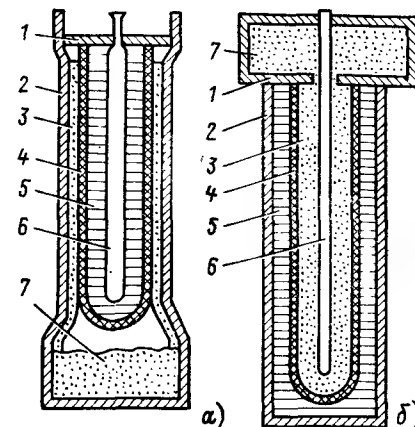
Положительные электроды. При разряде сера восстанавливается до полисульфидов натрия Na_2S_5 , Na_2S_3 , при заряде происходит электроокисление полисульфидов до серы или полисульфидов с высоким содержанием серы. Процесс на электроде очень сложен, наряду с электрохимическими протекают химические стадии, например $2\text{S}_5^{2-} \rightarrow \text{S}_3^{2-} + 5\text{S}$.

Элементарная сера не проводит электрический ток. Поэтому она помещается в пористую графитовую матрицу. К концу разряда образуется двухфазная система – жидкая сера и жидкие полисульфиды. При этом сера может изолировать электролит от токоотвода, что приводит к повышению внутреннего сопротивления ЭА. Для предотвращения этого явления обеспечивают тесный контакт пористого графита с электролитом. Кроме того, на поверхность электролита наносят слой, состоящий из смеси войлокообразных глинозема и графита, хорошо смачиваемой полисульфидами натрия, что ускоряет перемещение полисульфидов к электролиту. В ЭА с таким электродом обеспечивается почти полное окисление полисульфидов до серы за относительно короткое время (до 95% за 5 ч). Однако при высоких плотностях тока (выше 1 кА/м²) полностью окислить полисульфиды до серы не удается.

Так как расплавленная сера очень агрессивна, то токоотводами положительного электрода могут быть лишь проводники,

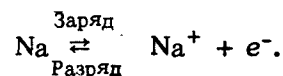
Рис. 4.9. Серно-натриевый ЭА с центральным серным электродом (а) и ЭА с центральным натриевым электродом (б):

1 – крышка; 2 – корпус; 3 – отрицательный электрод; 4 – электролит; 5 – положительный электрод; 6 – токоотвод; 7 – резервуар с натрием



устойчивые по отношению к сере, например молибден, хром и алюминий. Обычно используется алюминий, покрытый слоем сплава с высоким содержанием хрома и тонким слоем графита.

Отрицательные электроды. На электроде протекает обратимый процесс:



Реакция идет с высокой скоростью. К нежелательным явлениям при работе электрода относится неполное смачивание электролита натрием, возникающее при повышении температуры выше некоторого предельного значения, зависящего от структуры и состава электрода. Ухудшение смачивания происходит, например, при наличии в электролите некоторых примесей (кальция и др.). Для улучшения смачивания натрием электролит покрывают тонким слоем свинца, осаждаемого из ацетата свинца.

Аккумуляторы. Большинство ЭА имеет трубчатую конструкцию. Применение дисковых и других плоских электролитов связано с большими трудностями герметизации ЭА.

Используются две разновидности трубчатых ЭА (рис. 4.9). В одной из них внутри трубчатого электролита находится серный электрод (рис. 4.9, а), в другой – натриевый электрод (рис. 4.9, б). Применение центрального серного электрода упрощает антикоррозионные меры. Такие ЭА разрабатываются в Англии. Трубки электролита длиной 0,3, толщиной стенки $1,8 \cdot 10^{-3}$ и внешним диаметром $3,3 \cdot 10^{-2}$ м заполняются графитовым

волокном, пропитанным серой. Около электролита графит находится в смеси с глиноземом. Токоотводом служит алюминий, защищенный слоями никрома и графита. Электролит с центральным серным электродом помещают в трубку (корпус) ЭА. В кольцевом зазоре между корпусом ЭА и электролитом находятся графитовые шарики, промежутки между которыми заполнены натрием. Графитовый наполнитель нужен для уменьшения количества свободного натрия, который может взаимодействовать с серой в случае образования трещин или разрушения электролита. Большинство разработчиков используют конструкцию ЭА с центральным натриевым электродом. В этом случае сера находится в кольце между электролитом и корпусом ЭА. Для повышения безопасности работы ЭА камеру натриевого электрода заполняют пористыми веществами из керамики, стекла или металла.

Для повышения коррозионной стойкости применяются многослойные корпуса. Например, японская фирма "Юаза Бэтери" предложила корпус, состоящий из слоев Fe - Cr - Al - сплава, диффузионного слоя Al - Cr в стали, хромированной малоуглеродистой стали и графитового покрытия.

Разработанные ЭА имеют следующие характеристики. Напряжение при разряде изменяется от 1,85 до 1,76 В ($J_p = 1 \text{ кА/м}^2$), при заряде - от 2 до 2,4 В. Удельная энергия (3-8-часовой разряд) 120-235 Вт·кг и 190-420 кВт·ч/м³, КПД ЭА в среднем 75-85%, наработка 1000-5000 циклов, срок службы - до 26000 ч.

Батареи ЭА. Аккумуляторы в батарее соединяют либо последовательно, либо параллельно в блоки, последние в свою очередь параллельно или последовательно - в батарею. Для обеспечения надежности работы ЭА предусмотрено отключение параллельно работающих и шунтирование последовательно соединенных ЭА. Батарея ЭА имеет термоизоляцию и систему поддержания температуры ЭА в заданных пределах. Соответственно удельная энергия батареи меньше энергии отдельных ЭА и составляет 70-150 Вт·ч/кг и 300-100 кВт·ч/м³ при $j_{ср} = 0,2-0,5$, КПД - 75-80%.

Разработаны и испытаны батареи ЭА с энергозапасом до 50 кВт·ч (Великобритания), 12 кВт·ч (США), 80 кВт·ч (10 кВт) (Япония). Готовятся к испытанию установки с энергозапасом 500 кВт·ч (100 кВт) (Великобритания и США) и до 8 МВт·ч (1 МВт) (Япония) и разрабатывается установка с энергозапасом 100 МВт·ч (США и Великобритания).

Фирма "Клорайд Сайлент Пауэ" (Великобритания) [153] объявила о готовности приступить к массовому производству ЭА.

Удельные капитальные затраты оцениваются в пределах 10-40 долл/(кВт·ч) (при 5-8-часовом разряде), причем удельные затраты на реагенты не превышают 10% стоимости батареи ЭА. Энергоустановка на основе ЭА оценивается в 150 фунтов стерлингов на 1 кВт, при этом на долю аккумуляторов приходится 1/3 затрат.

Другие разновидности аккумуляторов. Для снижения рабочей температуры рекомендуется вместо чистой серы применять смеси серы с хлоридами серы и алюминия, а также растворители: диметилформамид, диметилацетамид, этиленгликоль и др. [154]. Аккумулятор с раствором католита имеет рабочую температуру 150°C. Это упрощает его эксплуатацию, уменьшает коррозионную активность окислителя. Однако пока плотность мощности и КПД этого ЭА значительно ниже, чем у ЭА с расплавом серы.

Предлагается также замена серы другими окислителями [42], например, Fe^{3+} , PbCl_2 , CrO_3 , Br_2 .

Фирма "Доу Кемикал Ко" (США) разработала ЭА, в котором электролитом служат ионопроводящие (по Na^+) тонкостенные (10 мкм) стеклянные капилляры диаметром 80 мкм, внутри которых находится натрий с токоотводом, а снаружи - сера. Аккумулятор имеет высокий КПД - 80-90%, невысокую стоимость 30-40 долл/(кВт·ч). Однако ресурс пока составляет 300 циклов. Создана батарея из 1000 ЭА.

4.4.2. Высокотемпературные ЭА с литиевым электродом. В качестве отрицательного электрода высокотемпературного аккумулятора может быть литий, а электролита - расплавленные и твердые ионные проводники. При разработке высокотемпературного аккумулятора с литиевым анодом основное внимание было уделено ЭА с расплавленными электролитами, работающими при температурах 400-480°C [42; 135, с. 271-274, 320-326].

Электролиты. Так как в процессе работы ЭА образуются и переносятся от электрода к электроду ионы лития, то ионный проводник должен их иметь в своем составе. Для уменьшения температуры плавления к соли лития добавляется соль калия, обычно используются эвтектические смеси $\text{LiCl} - \text{KCl}$ (температура плавления 352°C), $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{Li}_2\text{SiF}_6$ или $\text{LiCl} - \text{LiF} - \text{LiBr}$. Бо-

лее устойчивым является электролит на основе смеси галогенидов лития. Недавно была предложена смесь с температурой плавления 310°C [45, с. 1048–1051]. Состав смеси (в молярных долях): LiCl – 25, LiBr – 37, KBr – 38%. Эти смеси находятся либо в загущенном состоянии в сочетании с порошками MgO или LiAlO₂, либо в пороках матрицы из MgO, BN или ZrO₂.

Отрицательные электроды. Жидкий литий растворяется в расплаве хлоридов и вытесняет калий из расплава. Для повышения устойчивости электрода используют сплавы лития с алюминием или кремнием, находящиеся при рабочей температуре в твердом состоянии. Применение сплавов вместо лития увеличивает ресурс ЭА, но уменьшает разрядное напряжение аккумулятора примерно на 0,3 В.

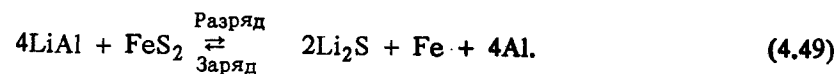
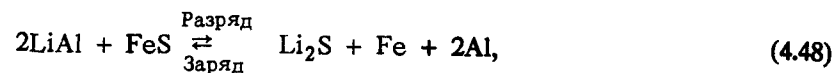
Положительные электроды. На первом этапе разработки высокотемпературных ЭА в качестве окислителей использовали хлор, серу, селен и теллур. Однако из-за трудностей достижения требуемого ресурса было предложено использовать сульфиды железа FeS и FeS₂, дальнейшие работы были в основном сосредоточены на разработке ЭА с сульфидными электродами. Реакции, протекающие на сульфидных электродах, можно представить уравнениями:



Потенциал реакции (4.47) положительнее потенциала реакции (4.46) примерно на 400 мВ, теоретическая удельная емкость FeS₂ примерно в 1,5 раза выше емкости FeS. Однако FeS₂ дороже FeS и менее устойчив, поэтому наряду с электродами из FeS₂ и FeS применяют электроды, содержащие смеси этих окислителей.

Активная смесь положительных электродов кроме сульфида железа содержит добавки угля, железа, сульфида меди и лития и электролита. В качестве примера можно привести следующий состав активной массы (в массовых долях, %): FeS₂ – 60, Li₂S – 2,2, LiCl – KCl – 29,3, Fe – 1,5, уголь – 7. Активная масса находится в каркасе из графита, вольфрама или других материалов.

Аккумуляторы. Токообразующие реакции в аккумуляторах могут быть записаны в виде



Напряжение разомкнутой цепи заряженного ЭА составляет 1,65–1,6 В для реакции (4.48) и 2,03–1,75 В для реакции (4.49). Разрядное напряжение для ЭА с электродом из FeS – 1,25–1,3 В. Фирма Eagle – Picher (США) разработала ЭА с электрохимической системой FeS|LiCl, KCl|LiAl с емкостью до 365 а · ч. Фирма Gould (США) разработала батарею ЭА емкостью 165 А · ч, представленную электрохимической системой FeS|LiCl, LiBr, LiF|LiAl с сепаратором MgO. Удельная энергия при 3-часовом разряде составляла 100 Вт · ч/кг, ресурс 800–1000 циклов.

Разрядная кривая ЭА с системой FeS₂|LiCl, KCl|LiAl имеет две площадки 1,65–1,7 и 1,3–1,35 В. В ЭА системы FeS₂|LiCl, LiBr, KBr|LiAl при разряде лишь в области верхней ступеньки напряжения (1,7 В) и температуре 360–420°C удалось повысить наработку до 400 циклов и более, удельную энергию – до 175 Вт · ч/кг при 4-часовом разряде и удельную мощность – до 200 Вт/кг.

Предполагается увеличить ресурс до 1000 циклов. Экономические оценки показывают, что удельные капитальные затраты при массовом производстве ЭА составят 70–140 долл/(кВт · ч).

Как видно, успехи в разработке высокотемпературных ЭА с литиевым электродом более скромные, чем при разработке серно-натриевых ЭА. Необходимы еще серьезные работы по увеличению ресурса ЭА и батареи ЭА и снижению стоимости, разработке технологии широкомасштабного производства, после чего можно рассматривать вопрос о перспективах их применения в энергетике.

4.5. ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭА ДЛЯ ВЫРАВНИВАНИЯ ГРАФИКА НАГРУЗОК В ЭНЕРГОСЕТЯХ

Электрохимические аккумуляторы обладают рядом достоинств, открывающих им перспективу крупномасштабного аккумулирования энергии. К числу таких достоинств можно

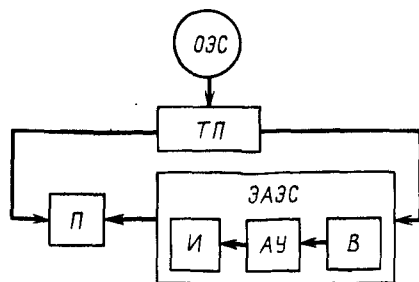


Рис. 4.10. Схема системы с электрохимической аккумулирующей электростанцией:

ОЭС — объединенная энергосистема; ТП — трансформаторная подстанция; В — выпрямитель; АУ — аккумуляторная установка; И — инвертор; П — потребитель

относительно высокую маневренность и модульный характер установок, позволяющих строить электрохимические аккумулирующие электростанции (ЭАЭС) различной мощности; надежность; малое воздействие на окружающую среду, т.е. бесшумность, малую потребность или отсутствие потребности в охлаждающей и технологической воде и др. Одним из наиболее важных применений ЭАЭС может быть сглаживание графика нагрузок в энергосистемах. Наиболее целесообразно создание сети локальных (децентрализованных) ЭАЭС, расположенных недалеко от потребителя. Схема ЭАЭС приведена на рис. 4.10. Децентрализация аккумулирующих устройств обеспечивает уменьшение затрат на передачу и распределение тока, потерь мощностей в сетях, повышает надежность энергоснабжения, ускоряет строительство аккумулирующих устройств, снижает долю мощности, находящейся в горячем резерве (вращающемся резерве).

Рекомендуется мощность ЭАЭС 1–20 МВт, напряжение 2–3 кВ — при постоянном токе, и 13 кВ — при переменном токе (СССР — 8 кВ).

Установки, применяемые для этих целей, должны отвечать ряду требований [42; 112; 114; 136, с. 1091–1096]: высокие КПД — 70%, маневренность (20 МВт за 1 мин), срок службы $\tau \geq 15$ лет (≥ 2500 циклов), удельная энергия на единицу площади земли (≥ 80 МВт · ч/м²), невысокие капитальные затраты.

По зарубежным данным, приемлемые значения капитальных затрат колеблются в широких пределах 65–120 долл/кВт · ч, что складывается из 80 долл/кВт и 80 долл/(кВт · ч). Требования по экономическим показателям зависят от многих факторов, в том числе от особенностей энергетики той или иной страны.

Целесообразно провести технико-экономический анализ использования ЭАЭС для выравнивания графика нагрузок в энергосетях в условиях нашей страны. При этом необходимо

получить следующую информацию:

1) при каких технико-экономических показателях аккумуляторов их применение становится оправданным?

2) какой экономический эффект может быть получен при использовании ЭА в энергосистеме в настоящее время и в перспективе?

Будем рассматривать использование ЭА лишь для выравнивания суточного графика нагрузок. Принимаем, что в традиционной энергосистеме нет аккумулирующих электростанций, неравномерность графика нагрузок в сетях покрывается пиковыми и полупиковыми энергогенерирующими установками. Уравнение для расчета приведенных затрат $Z_{\Pi}^{\text{тр}}$ в традиционной энергосистеме (без перетоков энергии из других систем) для дискретной модели (см. рис. 3.7, б) можно записать в виде видоизмененного уравнения (3.37)

$$Z_{\Pi}^{\text{тр}} = \sum_{ij} N_{gi} [\bar{K}_{3,gi} (\bar{\beta}_{3k,gi} + H_0) + b_{\text{тпи}} z_{\text{тпи}} \tau_j], \quad (4.50)$$

где N_{gi} — мощность электрогенерирующей i -й установки; $\bar{K}_{3,gi}$ — удельные капитальные затраты на электрогенерирующую i -ю установку; $\bar{\beta}_{3k,gi}$ — доля отчисления на эксплуатационные расходы генерирующей i -й установки (принимается $\bar{\beta}_{3k} = 0,1$); $z_{\text{тпи}}$ — замыкающие затраты на i -е топливо; $b_{\text{тпи}}$ — удельный расход топлива на i -й установке; τ_j — время работы i -й установки в году (в часах) в зоне j .

Принимаем, что в систему вводится некоторое количество локальных электрохимических аккумулирующих электрических станций (ЭАЭС), обеспечивающих выравнивание графика нагрузок путем разряда аккумуляторов в дневное время и заряда их в часы провала графика нагрузок. Для обеспечения выравнивания графика нагрузок при наименьших приведенных затратах энергосистема должна быть оптимизирована.

Математическая модель для анализа использования аккумуляторов в энергосистеме энергосистемы в этом случае должна иметь уравнения минимума приведенных затрат, баланса энергии заряда и разряда ЭАЭС, обеспечения суммарной мощности в энергосистемах, ограничения по времени заряда и разряда и по зарядной и разрядной мощности. Соответственно модель может быть представлена уравнениями:

$$Z_{\Pi}^a = \sum_{ij} \bar{K}_{3,ri} (\bar{\beta}_{3k,ri} + H_0) N_{ri} +$$

$$+ Z_{\Pi i} \int_0^{\tau_j} N_{ri} b_{\Pi i} d\tau + (\bar{\beta}_{3A,a} + H_0) \times$$

$$\times \sum_i \bar{K}_{3,a,\Pi i} N_{a,pi} + \sum_j \left(\sum_k m_{p,kj} u_{p,k} \right) \times$$

$$\times \int_0^{\tau_p} \frac{N_{a,pj}}{\eta_{a,pj}} d\tau \rightarrow \min, \quad (4.51a)$$

$$\int_0^{\tau_p} \frac{N_{a,pj}}{\eta_{a,pj}} d\tau = \int_0^{\tau_3} N_{a,3j} \eta_{a,3} d\tau, \quad (4.516)$$

$$\sum_i N_{ri} + \sum_j N_{a,pj} - \sum_j N_{a,3j} = N_{\text{сум}}, \quad (4.51b)$$

$$N_{ri} N_{pj} N_{a,3i} \geq 0, \quad (4.51r)$$

$$0 \leq \tau_3 + \tau_p \leq 7500, \quad (4.51d)$$

$$0 \leq N_{a,pj} \leq N_{a,p\max}, \quad 0 \leq N_{a,3j} \leq N_{a,3\max}, \quad (4.51e)$$

где $N_{a,p\max}$ и $N_{a,3\max}$ — максимально допустимые значения мощностей при разряде и заряде ЭАЭС.

При переходе к дискретной модели (см. рис. 3.7, б) уравнения (4.51a) и (4.516) принимают вид

$$Z_{\Pi}^a = \sum_{ij} N_{ri} [\bar{K}_{3,ri} (\bar{\beta}_{3k,ri} + H_0) +$$

$$+ Z_{\Pi i} b_{\Pi i} \tau_j] + (\bar{\beta}_{3k,a} + H_0) \sum_i \bar{K}_{3,a,\Pi i} \times$$

$$\times N_{a,pi} + \sum_j \left(\sum_k m_{p,kj} u_{p,k} \right) N_{a,pj} \tau_{pj} / \eta_{A,pj} \rightarrow \min, \quad (4.51a1)$$

$$\sum_j N_{a,pj} \tau_{pj} / \eta_{A,pj} = \sum_j N_{a,3j} \tau_{3j} / \eta_{A,3j}. \quad (4.5161)$$

В уравнениях (4.51a) – (4.5161) использованы следующие обозначения:

- Z_{Π}^a — приведенные затраты в энергосистему, включающую электрохимические аккумуляторы;
- N_{ri} — мощность генератора энергии;
- $\bar{K}_{3,ri}$ — капитальные затраты на генератор энергии;
- $\bar{\beta}_{3k,ri}$ — эксплуатационные расходы как доля капитальных затрат на генератор энергии;
- $Z_{\Pi i}$ — замыкающие затраты на топливо;
- $b_{\Pi i}$ — удельный расход топлива;
- $\bar{\beta}_{3k,a}$ — эксплуатационные расходы как доля капитальных затрат на аккумулирующую установку;
- $\bar{K}_{3,a,\Pi i}$ — удельные капитальные затраты на ЭАЭС, пропорциональные мощности ЭАЭС;
- $N_{a,pi}$ — мощность ЭАЭС при разряде;
- $m_{p,k}$ — масса k -го реагента ЭА на единицу энергии при КПД аккумулятора, равном единице;
- $u_{p,k}$ — цена k -го реагента;
- τ_{pj} — время разряда;
- $\eta_{A,p}, \eta_{A,3}$ — КПД ЭАЭС при разряде и заряде;
- i — означает порядковый номер установки;
- j — порядковый номер зоны генерации энергии (базисной, полупиковой, пиковой).

Ответ на первый вопрос:

$$Z_{\Pi}^a < Z_{\Pi}^{\text{TP}}. \quad (4.52)$$

Ответ на второй вопрос можно получить из следующих уравнений:

$$\Delta Z_{\Pi} = Z_{\Pi}^{\text{TP}} - Z_{\Pi}^a, \quad (4.53)$$

$$\tau_{\text{ок}} = \frac{\Sigma K_3^a - \Sigma K_3^{\text{TP}}}{(Z_{\Pi}^{\text{TP}} - Z_{\Pi}^a) - H_0 (\Sigma K_3^a - \Sigma K_3^{\text{TP}})}, \quad (4.54)$$

где $\tau_{ок}$ – срок окупаемости, годы; ΣK_3^a – сумма капитальных затрат на систему, включающую ЭАЭС; ΣK_3^{tr} – сумма капитальных затрат на традиционную энергосистему.

Как видно из уравнений (4.51) – (4.54), экономические показатели энергосистемы, в которой используются ЭАЭС, зависят от их характеристик (КПД, удельных капитальных затрат и др.), характеристик электрогенерирующих станций (капитальных затрат, КПД), а также замыкающих затрат на топливо, поэтому целесообразность использования ЭАЭС должна определяться применительно к конкретной энергосистеме. Например, энергосистема мощностью 10 ГВт, включающая базисные АЭС и пиковые ЭАЭС, экономически конкурентоспособна с традиционной системой, параметры которой приведены в табл. 3.11, при следующих параметрах ЭАЭС: удельных капитальных затратах до 100 руб/кВт + 25 руб/(кВт · ч), ресурсе 15 лет, эффективном КПД (70%, с учетом потерь энергии при выпрямлении и инверсии тока). При этом суммарный годовой нормализованный выброс вредных компонентов в атмосферу в системе с ЭАЭС на $(4+8) \cdot 10^6$ т меньше, чем в традиционной энергосистеме, что соответствует уменьшению экологического ущерба на 20–39 млн руб/г. Если учесть экологические преимущества ЭАЭС, экономию топлива за счет вращающегося резерва, то допустимые капитальные затраты на ЭАЭС могут возрасти до 120 руб/кВт + 30 руб/(кВт·ч). При увеличении замыкающих затрат на топливо в XIII пятилетке эти цифры возрастут до 150–180 руб/кВт + 40–45 руб/(кВт·ч).

Наши расчеты и опубликованные данные показывают, что экономически оправдано применение в энергосистемах для сглаживания графика нагрузок ЭАЭС на основе серно-натриевых, редокс-ЭА, а также галогенно-цинковых ЭА. Для некоторых потребителей экономически целесообразно применение для этих целей свинцовых ЭА с энергоемкостью от 500 кВт · ч до 10 МВт · ч [45, с. 1001–1011] в безуходном исполнении с ресурсом 1000–2000 циклов.

Выравнивание графика нагрузок в энергосетях может быть обеспечено также другими станциями и устройствами: гидроаккумулялирующими станциями, электролизными установками и генераторами энергии на водородном топливе, паровыми аккумуляторами, маховиками, электромагнитными накопителями, химическими накопителями и другими.

В табл. 4.4 приведены характеристики некоторых устройств аккумулятирования энергии по данным [42; 110].

Таблица 4.4. Характеристики аккумулятирующих устройств

Устройство	КПД, %	Удельные капитальные затраты*		Плотность энергии, кВт · ч/м ³
		$\bar{K}_{3,п}$, руб/кВт (долл/кВт)	$\bar{K}_{3N}$, руб/(кВт · ч) (долл/(кВт · ч))	
Гидроаккумулялирующая ЭС (ГАЭС)	65–75	110–160	5–15	0,5–1,0
Воздушный компрессор – газовая турбина	65–72	120–180	5–20	3–15
Паровой аккумулятор	70–80	–	30–70	До 30
Электромагнитный сверхпроводящий накопитель	80–90	(80–100)	(30–200)	15–30
Свинцовые ЭА	60–75	50–75	50–100	30–60
Новые низкотемпературные ЭА	65–80	75–125	10–25	30–80
Серно-натриевый ЭА	70–80	(100–125)	(5–10)	200–400
Электролизер-ЭХГ	40–60	500–800	1–5**	–

* $\bar{K}_{3N} = \bar{K}_{3,п} + \bar{K}_{3N} \tau_T$, где τ_T – максимальное время генерации энергии.

** Подземное хранение водорода.

Приведенные в табл. 4.4 экономические показатели имеют ориентировочный характер, так как некоторые устройства находятся еще в стадии опытного производства, показатели изменяются в связи с переходом на массовое производство, совершенствованием технологии, увеличением цен и с другими причинами. Однако анализ табл. 4.4 и опубликованных данных показывает, что наиболее экономичными в настоящее время являются ГАЭС, получающие применение в энергетике. В СССР работает одна ГАЭС (225 МВт) и строятся две ГАЭС (1200 и 1600 МВт) [157].

Целесообразно сравнить показатели ЭАЭС с показателями ГАЭС.

Гидроаккумулялирующие станции имеют ряд достоинств: высокий КПД (65–75%), высокую маневренность (запуск в режим генерации энергии 1–2 мин), невысокие капитальные затраты, пропорциональные запасаемой энергии и составляющие 5–15 руб/(кВт · ч). К недостаткам гидроаккумулялирующих устройств относятся высокие первоначальные капитальные затраты на

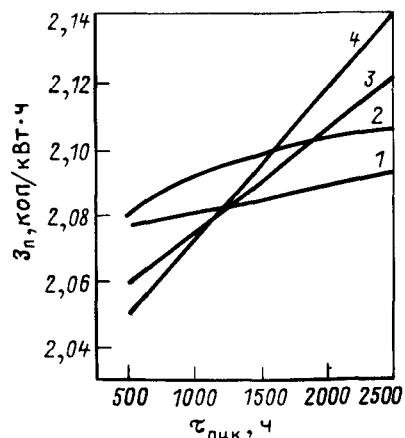


Рис. 4.11. Зависимость удельных приведенных затрат на электроэнергию в энергосистеме с мощностью 10 ГВт (пиковая мощность 1,4 ГВт) от продолжительности пиковых нагрузок в году при использовании ГАЭС (1), ГТУ (2), ЭАЭС на основе серно-натриевого (3) и редокс-цинкового (4) аккумуляторов

единицу мощности, необходимость больших площадей земли под верхний и нижний водные бассейны и перепада высоты между этими бассейнами, неблагоприятное экологическое влияние на окружающую среду. Электрохимические аккумулирующие станции также имеют высокий КПД (65–80%), высокую маневренность, но они не требуют больших площадей земли. Поэтому в отличие от ГАЭС электрохимические аккумуляторы могут быть установлены в любом месте непосредственно около потребителя, и это открывает перспективу их широкого использования.

Рассмотрим традиционную энергосистему, параметры которой приведены в табл. 3.11. Рассчитаем приведенные затраты на электроэнергию в энергосистеме для четырех вариантов покрытия пиковых нагрузок: газовыми турбинами, гидроаккумулирующей станцией, ферроцианидцинковыми ЭА, серно-натриевыми ЭА.

Принимаем КПД ГАЭС – 70%, удельные капитальные затраты на ГАЭС – 160 руб/кВт и 5 руб/(кВт · ч); КПД ЭАЭС – 70%, капитальные затраты на ЭАЭС 125 руб/кВт и 10 руб/(кВт · ч) для серно-натриевого ЭА и 100 руб/кВт и 25 руб/(кВт · ч) для ферроцианидцинкового ЭА. Результаты расчета удельных приведенных затрат в энергосистемах в зависимости от продолжительности работы пиковых устройств в году приведены на рис. 4.11. Как видно из рис. 4.11, при кратковременных пиковых нагрузках (до 1000 ч в году) целесообразно применение ЭАЭС, при более длительных пиковых нагрузках – ГАЭС. Экономический эффект

в энергосистеме при замене ГТУ на ЭАЭС составит около 20 млн. руб/г. при продолжительности пиковых нагрузок 1000 часов в году. При этом экономится природный газ – 702 тыс.т в пересчете на условное топливо в год. Срок окупаемости ЭАЭС составит около трех лет. Кроме того, определенный социально-экономический эффект будет получен за счет снижения вредных выбросов при замене ГТУ на ЭАЭС при заряде последних от АЭС. Уменьшение годового суммарного (нормализованного) выброса вредных компонентов, рассчитанное по уравнению (2.73), оценивается в $1,1 \cdot 10^6$ т, что соответствует дополнительному экономическому эффекту – 5 млн.руб/г.

При увеличении цен на природный газ в XIII пятилетке экономический эффект от замены ГТУ на ЭАЭС возрастет.

4.6. ЭЛЕКТРОМОБИЛЬ И ЭНЕРГЕТИКА

4.6.1. *Некоторые проблемы применения автомобилей.* В мире около одной трети топлива расходуется на транспортные нужды. Для этих целей используется наиболее ценное топливо – в основном жидкое, которое получают из нефти. Учитывая перспективу истощения запасов легко извлекаемой нефти, во всем мире ведутся работы по уменьшению ее расхода на транспорте. Одним из направлений решения этой проблемы является применение автомобилей (ЭМ) с аккумуляторными батареями. В этом случае электрическая энергия генерируется на АЭС или угольных ТЭС, запасается в аккумуляторах и используется в ЭМ. Таким образом, обеспечивается замена нефтяного топлива на угольное или ядерное. При этом вносится вклад в решение еще одной энергетической проблемы – сглаживания суточного и недельного графика нагрузок, так как ЭМ в основном будут заряжаться в ночное время и в выходные дни.

Широкое использование ЭМ также улучшит экологическую обстановку в городах. Как известно, автомобили являются источниками вредных выбросов. В выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания (ДВС) содержится до 280 компонентов, большинство из которых относится к категории вредных [145]. К основным вредным компонентам выбросов относятся оксиды углерода CO и CO₂, оксиды азота NO_x, углеводороды C_nH_m, сажа, оксиды серы. Некоторые компоненты выбросов, например бенз(а)-пирен (БП), являются канцерогенными. В среднем один автомобиль с бензиновым двигателем выбрасывает в год, кг: CO –

135, NO_x – 25, C_nH_m – 20, SO_2 – 4, БП – $7 \cdot 10^{-5}$ [9]. Кроме того, ДВС, работающие на этилированном бензине, выбрасывают твердые частицы, содержащие свинец.

Токсичные выбросы, например двигателя автомобиля "Волга", при холодном старте составляют, г/кг топлива: СО – 52, NO_x – 37, C_nH_m – 21 [86, с. 94–120].

Хотя содержание некоторых вредных компонентов, в частности СО, в выбросах дизельных автомобилей меньше, чем в выбросах бензиновых автомобилей, однако выбросы дизелей содержат сажу, которая хорошо адсорбирует канцерогенный БП. Например, выбросы дизельного двигателя при его 80%-ной нагрузке, составляют, г/кг топлива: сажа – 2,7, C_nH_m – 3,1, NO_x – 13 [86, с. 94–120]. В СССР годовой выброс вредных веществ в атмосферу от автомобильного транспорта составляет 40 млн.т [156]. В США годовой объем выбросов автомобильного транспорта в 1977 г. составлял, млн.т: оксида углерода – 85, углеводородов – 11, оксидов азота – 7,4 [160]. Особенно большой вред автомобильный транспорт наносит большим городам. Так, доля выбросов автомобильного транспорта в Москве и Ленинграде составляет: оксида углерода около 90%, углеводородов 65–79%, оксидов азота около 32% [160].

Для улучшения экологической обстановки принимают различные меры, снижающие содержание вредных выбросов: изменение механических характеристик двигателей, применение дожигателей и др. [145]. Однако эти меры либо приводят к увеличению расхода топлива, либо требуют расхода дефицитных платиновых металлов. Например, ежегодное потребление платины для дожигателей в автомобилях составляет 40 т [86, с. 94–120].

4.6.2. *Электромобиль с батареями аккумуляторов.* Кардинальным решением проблемы предотвращения загрязнения атмосферы в городах могло бы быть использование электромобиля. При этом также резко снизился бы уровень шума в городах.

В качестве источника тока в ЭМ могут быть ЭА. Электромобиль с ЭА не нуждается в коробке скоростей и стартере. Так как КПД аккумулятора возрастает с уменьшением тока разряда, то применение ЭМ особенно выгодно в городах, где транспортные средства часто работают на холостом ходу или при малой мощности. Аккумуляторы бесшумны и не дают вредных выбросов. Однако для их заряда требуется электрическая энергия, генерация которой на ТЭС приводит к загрязнению окружающей

среды. Поэтому необходимо сравнить суммарные выбросы на единицу вырабатываемой энергии при прямом использовании топлива в автомобилях и при генерации энергии на электростанциях с последующим ее использованием в ЭМ.

Экологические характеристики автомобилей оцениваются различными показателями: массой вредных выбросов на массу топлива [86, с. 94–102] или на 1 км пробега [167], долей вредных выбросов в объеме отработанных газов [166]. Однако ни один из этих показателей не дает объективного сравнения экологических качеств АМ и ЭМ. Наиболее распространенный показатель (г/км пробега) также может быть использован лишь для сравнения ЭМ и АМ одинаковой полезной грузоподъемности, так как с увеличением мощности ЭМ и АМ растет потребление энергии и соответственно увеличиваются вредные выбросы на единицу пробега. Поэтому нами использован показатель массы вредных выбросов, отнесенной к целевой функции транспорта – грузообороту в тонно-километрах [г/(т·км)]. Сравнение проводилось по суммарному нормированному выбросу [52], который оценивался по уравнению (2.73).

Результаты расчета приведены в табл. 4.5, в которой значения выбросов принимались в результате обработки опубликованных данных [9; 42; 86, с. 94–120; 114; 142; 143; 145; 152; 160; 166; 167].

Хотя полученные результаты из-за разброса исходных данных имеют ориентировочный характер, однако они показывают, что суммарный выброс от ДВС значительно выше, чем от ЭМ. Кроме того, необходимо учитывать, что ДВС выбрасывают примеси в городе на уровне земли, в то время как ТЭС, обычно, вне города и на значительную высоту. В табл. 4.5 не учтено испарение топлива из-за неплотностей и разлива, которое в мире для бензина составляет 10^6 т/год [166].

В автомобилях используются бензин и дизельное топливо, производство которых из сырой нефти также вызывает загрязнение атмосферы вредными выбросами. Суммарный КПД электромобилей с учетом повышения КПД электростанций за счет использования ночной энергии лежит в пределах 25–19%, в то время как фактический КПД автомобилей с учетом затрат энергии на переработку природного топлива составляет 11–14% для карбюраторных ДВС и 18–20% для дизельных ДВС [158; 160].

4.6.3. *Требования к ЭА для ЭМ.* Характеристики ЭМ и требования к энергоустановкам приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.5. Вредные выбросы автомобилей и электромобилей

Устройство генерации энергии	Грузоподъемность, т	Топливо	Выбросы, г/(т · км)	
			CO	C _n H _m
Карбюраторные ДВС	0,4—1	Бензин	40—90	2—6
Дизельные ДВС	3—5	Дизельное	3—6	1,3—2,6
ТЭС—ЭМ	0,4—1	Уголь	10 ⁻²	3—7
ТЭС—ЭМ	0,4—1	Природный газ	Следы	0,3—1,3
АЭС—ЭМ	0,4—1	Ядерное	—	—

*1 Выброс соединений свинца, составляющий 0,1—0,2 г/(т · км) при использовании этилированного бензина.

*2 Выбросы сажи.

Таблица 4.6. Требования к ЭМ и энергоустановкам [9; 42; 158; 168]

Требования	Коммунальный ЭМ	Грузовой электрофургон	Микроэлектробус	Городской электробус	Электро-такси	Легковой ЭМ
Дальность пробега ЭМ без заправки (запас хода), км	70—80	80—100	100—160	130—100	200—240	130—320
Скорость, км/ч						
средняя	50—60	50—60	50—90	50—60	50—60	50—95
максимальная	100	90	130	90	120	160
Ускорение: до скорости, км/ч	50	60	60	50	60	90
за время, с	10	20	15	15	15	15
Масса ЭМ, т	1	3,5	3	15	2	1—2
Масса ЭА, т	0,3	0,8	1	3	0,7	0,6
Удельная энергия ЭУ, Вт · ч/кг	40—60	50—70	60—100	70—140	65—160	65—250
Удельная мощность ЭУ, Вт/кг	60—90	60—120	60—130	50—90	65—100	90—200

при работе в городских условиях

NO _x	SO ₂	Твердые частицы	БП	$\bar{M}$
2,5—1,2	0,1—0,3	0,2—0,4*1	2 · 10 ⁻⁵	240—2060
1,7—4	0,4—1	1—2,2*2	1 · 10 ⁻⁵	300—650
0,7—2,6	4,7—11,2	0,1—0,6	—	100—360
0,4—1,3	10 ⁻³ —10 ⁻²	10 ⁻²	—	20—60
—	—	—	—	—

нии этилированного бензина.

Кроме того, ЭА для ЭМ должны иметь длительный ресурс при глубоком разряде (5—10 лет — 1000—5000 циклов), высокий КПД ($\geq 70\%$), малый саморазряд, устойчивость к механическим и другим внешним воздействиям, должны быстро заряжаться, быть простыми в эксплуатации [9; 42; 169]. Сравнение табл. 4.6 и 4.1 и рис. 4.3 показывает, что характеристики выпускаемых сейчас ЭА ниже характеристик, которые должны иметь ЭА для большинства ЭМ. Исключение составляют коммунальные ЭМ облегченной конструкции, требования к которым по удельной энергии и мощности к КПД могут удовлетворить усовершенствованные свинцовые, никель-железные и никель-цинковые ЭА. Для большинства ЭМ необходимы ЭА с более высокими, чем у свинцовых, никель-железных и никель-цинковых ЭА, характеристиками. К таким ЭА относятся галогенно-цинковые и серно-натриевые ЭА, которые могут удовлетворять требованиям по удельной энергии и мощности, КПД и ресурсу для всех ЭМ, кроме легковых (семейных). В перспективе возможно создание литиевых твердотельных ЭА для ЭМ.

Как видно из рис. 4.12, в зависимости от характеристик ЭА запас хода ЭМ меняется от 40 до 600 км, а скорость — от 40 до 100 км/ч.

4.6.4. Характеристики ЭМ. Первые ЭМ появились в начале века, однако позднее они были вытеснены автомобилями с двигателями внутреннего сгорания. Интерес к ЭМ вновь возродился в конце 60-х годов в связи с необходимостью экономии

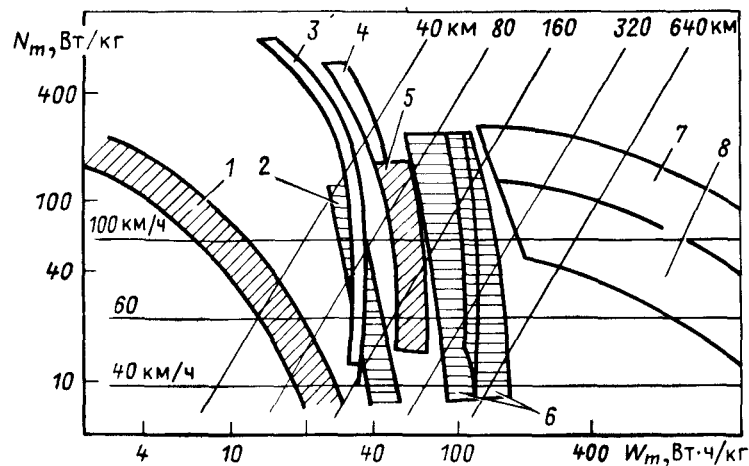


Рис. 4.12. Длительность пробега без подзарядки, км, и скорость, км/ч, ЭМ для различных ЭА и ТЭ [86, с. 1219]:

1 – свинцовые ЭА; 2 – никель-железные ЭА; 3 – никель-кадмиевые ЭА; 4 – никель-цинковые ЭА; 5 – бром-цинковые ЭА; 6 – серно-натриевые ЭА; 7 – кислородно-водородные ЭХГ; 8 – воздушно-водородные ЭХГ

жидкого топлива и решения экологических проблем. Практически во всех развитых странах были приняты программы по созданию ЭМ, в которых особое внимание уделялось разработке ЭА.

К середине 70-х – началу 80-х годов на улицах многих городов мира появились различные ЭМ – легковые, микроавтобусы и грузовые [9; 42; 160; 168]. В США и Канаде в середине 70-х годов было около 3000 ЭМ. Несколько типов ЭМ создано во Франции, ФРГ, Италии и Японии [158; 160; 168]. В Великобритании более 35 тыс. грузовых электромобилей развозят в городах молоко, школьные завтраки, мелкие товары и т.д. [120]. В СССР была принята программа по ЭМ, в результате реализации которой разработано и испытано несколько типов ЭМ [160]. В Москве в специальном парке работает 70 электромобилей, созданных на базе машин УАЗ и РАФ грузоподъемностью 0,5 т, мощностью мотора постоянного тока 15 кВт. В ЭМ в основном пока используются свинцовые ЭА. Запас хода в зависимости от условий работы, местности и скорости движения может колебаться в широких пределах (30–160 км, см. рис. 4.14) и составляет в среднем 60–120 км [172]. Расход энергии равен в среднем 0,4–0,6 кВт·ч/(т·км) [160]. Удельная мощность, отнесенная к массе

ЭМ, находится в пределах 5–10 кВт/т у легковых ЭМ и 10–20 кВт/т у грузовых ЭМ, максимальная скорость движения 55–95 км/ч [172]. Массовая доля свинцовых ЭА равна 30–35% от массы ЭМ, поэтому ЭМ характеризуются небольшим запасом хода и имеют ограниченную сферу применения: для коммунальных служб, подвозки промтоваров, продуктов, доставки почты и т.д.

При использовании усовершенствованных никель-железных ЭА запас хода ЭМ увеличивается в 1,5–2 раза [158]. ЭМ с Ni-Fe ЭА разрабатываются в ФРГ, Франции и Японии. В Японии создан и испытан ЭМ с запасом хода 160 км при скорости 40 км/ч. К достоинствам никель-железных ЭА относится устойчивость к глубоким разрядам и переполнениям, к недостаткам – высокий саморазряд (2% в сутки), невысокий КПД и заметное ухудшение параметров при низких температурах.

Ведется разработка новых ЭА для ЭМ. На первое место для этих целей ставится никель-цинковый ЭА, у которого удельная энергия в 1,5 раза выше, чем у свинцового. В СССР были проведены успешные испытания нескольких ЭМ с никель-цинковым ЭА. Однако для широкого применения этих ЭМ необходимо в первую очередь увеличить ресурс ЭА примерно на порядок.

За рубежом ведутся разработки хлор-цинковых и бром-цинковых ЭА, предназначенных для ЭМ. Удельная энергия у этих ЭА в 2–3 раза выше удельной энергии свинцовых ЭА, соответственно пробег ЭМ с галогенно-цинковыми ЭА увеличится по крайней мере в 2–3 раза. Кроме того, удельные капитальные затраты на единицу энергоемкости у галогенно-цинковых ЭА ниже, чем у свинцовых ЭА. Опытный ЭМ с хлор-цинковым ЭА при скорости 80 км/ч имел пробег без подзарядки 240 км [158]. Однако остаются нерешенными еще многие задачи, в том числе задача предотвращения выброса хлора при аварии ЭМ.

Наиболее высокие удельные энергии из вновь разработанных ЭА имеют серно-натриевые ЭА. Применение этих ЭА обеспечит пробег ЭМ до 300 км [45; с. 1041–1047; 160]. К большим достоинствам серно-натриевых ЭМ можно отнести малую стоимость единицы запасенной энергии, составляющую примерно 10–20 руб/(кВт·ч), что обеспечит широкое применение ЭМ. Сравнение легковых АМ, автофургонов и автобусов с соответствующими ЭМ с серно-натриевыми ЭА показало, что масса ЭМ лишь на 15–20% превышает массу АМ, а затраты на 1 км пути соизмеримы [42]. В отличие от ЭА со свинцовыми, цинковыми и никеле-

выми электродами обеспеченность сырьевыми запасами для этого ЭА практически неограниченна (на тысячи лет).

В Японии еще в 1972 году испытан грузовой фургон (1,2 т) с натрий-серным ЭА (масса 0,3 т) с удельной энергией 91 Вт · ч/кг (5-часовой разряд) и 40 Вт/кг, который при скорости 40 км/ч имел пробег 230 км. В Великобритании проведено успешное испытание более мощного серно-натриевого ЭА на электромо- биле. В ФРГ испытан ЭМ с общей массой 1150 кг, который разви- вал скорость до 130 км/ч и имел запас хода 250 км при скорости 100 км/ч [158]. К настоящему времени технология производства этих ЭА за рубежом достаточно отработана, чтобы начинать их массовое производство. Однако имеются еще некоторые нерешенные вопросы, и прежде всего не решена задача снижения стоимости твердого электролита.

4.6.5. *Технико-экономические оценки использования ЭМ с учетом их влияния на энергосистему.* Технико-экономическое сравнение электромо- билей и автомобилей весьма сложно, так как при этом наряду с приведенными затратами на полученную энергию и соответственно капитальными и эксплуатационными затратами необходимо учитывать экономическую выгоду для народного хозяйства от замены нефти на уголь и ядерное топ- ливо, использования энергии, генерируемой станциями в ночное время и в выходные дни, а также снижение ущерба за счет улучшения экологической обстановки. С другой стороны, сле- дует учитывать дополнительные капитальные вложения в металлургию, химическую, электротехническую и другие отрас- ли промышленности для производства дополнительного метал- ла, полимеров и других материалов, зарядных и других уст- ройств, необходимых для крупномасштабного производства ЭА и использования ЭМ. Поэтому проведение точного экономическо- го анализа возможно лишь в масштабе всей страны, что весьма сложно.

Технико-экономический анализ перспектив использования ЭМ в нашей стране был выполнен О.А. Ставровым [160]. Им было показано, что наиболее перспективно использование ЭМ в крупных городах. Если для ЭМ применить серийно выпускаемые никель-железные ЭА с удельной энергией 30–40 Вт · ч/кг, то экономически оправдано использование около 100 тыс. ЭМ. При увеличении удельной энергии ЭА до 50–65 Вт · ч/кг масштаб применения ЭМ может возрасти до 300–330 тыс. ЭМ. При создании ЭА с удельной энергией 100 Вт · ч/кг и

выше масштаб применения ЭМ возрастет примерно на поряд- док.

Использование ЭМ приведет к изменению графика нагрузки в энергосетях, так как ЭА будут заряжаться в основном в ночное время и выходные дни. Это в свою очередь изменит соотноше- ние мощностей электрогенерирующих устройств, работающих в базисном, полупиковом и пиковом режимах, и соотношение объемов потребления различных видов топлива, т.е. в конечном итоге окажет влияние на экономические показатели энерго- системы. В связи с этим для экономической оценки целесооб- разности применения ЭМ необходимо использовать системный подход, т.е. рассматривать экономические показатели электро- генерирующей и транспортной систем. В качестве примера проведем технико-экономическое сравнение комплексных систем, включающих электрогенерирующие и транспортные системы. Для упрощения принимаем, что транспортная система имеет лишь парк автомобилей или электромо- билей. Заряд электромо- билей производится в часы провала графика нагруз- ки в сетях и в выходные дни. Принимаем для упрощения, что электромо- билей используют всю провальную нагрузку, поэтому в данном случае в энергосистеме отсутствуют полупиковые уста- новки. Соответственно увеличивается мощность базисных установок, в качестве которых рассмотрим АЭС или ТЭС на угольном топливе. В качестве энергосистемы принимаем сис- тему мощностью 10 ГВт, параметры которой были рассмотрены ранее. Принимаем, что автомобили и электромо- билей работают в городе, соответственно КПД автомобиля составляет 15%, а КПД ЭМ – 60%. Будем рассматривать ЭМ первого и второго поколе- ний. В качестве ЭМ первого поколения рассматриваем ЭМ со свинцовым ЭА, пробег их без заправки не превышает 100 км, средняя скорость не выше 33 км/ч и соответственно среднее время работы ЭА в режиме разряда – 3 ч в сутки.

В качестве ЭМ второго поколения рассматриваем ЭМ с серно-натриевым или галогенно-цинковым ЭА, с пробегом без заправки до 200–250 км, средней скоростью 40–50 км/ч и време- нем работы ЭА в режиме разряда 5 ч в сутки. Принимаем, что автомобиль в сутки имеет такой же пробег и такое же время работы, как и электромо- билей. Как видно из табл. 4.7 и 4.8, приме- нение ЭМ в системе с базисной АЭС обеспечит экономию бензи- на более 5 млн. т условного топлива, а общая экономия топлива составит 1,4 млн. т условного топлива в год. При использовании

Таблица 4.7. Технико-экономические показатели электрогенерирующих (с базисными АЭС) и транспортных автомобильных систем (АМ)

Показатель	АЭС	ТЭС	ГТУ	АМ	Всего
Мощность, МВт	5600	3000	1400	8000	18000
Капитальные затраты, млн. руб.	2100	600	168	400	3268
Отчисления, $K_3 \times 0,12$, млн. руб/г.	252	72	20,2	48	392,2
Наработка за год, ч	7500	4000	1000	800	—
Выработка энергии в год, млн. МВт · ч	42	12	1,4	6,4	61,8
Удельный расход топлива, г/(кВт · ч)*	385	400	500	810	—
Расход топлива в год, млн. т*	16,2	4,8	0,7	5,2	26,9
Сумма годовых эксплуатационных расходов, млн. руб/г.	452,6	300	58,8	704	1514,8
Годовые приведенные затраты, млн. руб/г.	704,6	372	79	752	1907,6

* В пересчете на условное топливо.

свинцовых ЭА экономия эксплуатационных расходов составит 240 млн. руб/год. Однако приведенные затраты в системе с ЭМ выше, чем в системах с АМ, и срок окупаемости системы с ЭМ достаточно велик — 11 лет. При создании ЭА второго поколения с удельной энергией до 100 Вт · ч/кг и выше и удельными затратами 20 руб/кВт · ч экономия годовых эксплуатационных расходов в комплексной системе с ЭМ составит около 600 млн. руб., приведенных затрат — 430 млн. руб. и срок окупаемости — два года.

Так как ЭА второго поколения в нашей стране могут появиться не раньше чем через 10 лет, то на ближайшие годы можно ориентироваться на свинцовые ЭА. С учетом экономии бензина и эксплуатационных расходов, экологических преимуществ и предстоящего повышения замыкающих затрат на топливо можно считать, что перспективы применения в городах ЭМ со свинцовым ЭА, с пробегом без подзарядки до 80 км вполне благоприятные. Если принять, что в XIII пятилетке цены возрастут в соответствии с проектом [163], т.е. в 1,6 раза на уголь, в 2,5 раза на природный газ, в 3,5 раза на нефть, в 1,6 раза на ме-

Таблица 4.8. Технико-экономические показатели комплексных электрогенерирующих (с базисными АЭС) и транспортных (с ЭМ) систем

Показатель	АЭС	ГТУ	ЭМ первого поколения	Всего с ЭМ первого поколения	ЭМ второго поколения	Всего с ЭМ второго поколения
Мощность, МВт	8600	1400	8000	18000	4800	14800
Энергоемкость, МВт · ч	—	—	24000	—	24000	—
Капитальные затраты, млн. руб.	3225	168	2600	5993	960	4353
Отчисления $K_3 \times 0,12$, млн. руб/г.	387	20,2	312	719,2	115,2	5224
Наработка за год, ч	7500	1000	800	—	1330	—
Годовая выработка энергии, млн. МВт · ч	64,5	1,4	6,4	72,3	6,4	72,3
Отпуск энергии в год, млн. МВт · ч	54	1,4	6,4	61,8	6,4	61,8
Удельный расход топлива, г/(кВт · ч)*	385	500	—	—	—	—
Годовой расход топлива, млн. т*	24,8	0,7	—	25,5	—	25,5
Суммарные годовые эксплуатационные расходы, млн. руб/г.	694,5	58,5	520	1273,3	192	937,3
Приведенные затраты, млн. руб/г.	1081,5	79	832	1992,5	307,2	1467,7
Срок окупаемости, г	—	—	—	11	—	2

* В пересчете на условное топливо.

таллы и в 1,2 раза на оборудование, то применение свинцовых ЭА в электроавтомобилях станет экономически выгодным. Так, рассмотренная нами комплексная энерготранспортная система будет иметь экономию приведенных затрат около 2 млрд. руб. в год и срок окупаемости 2,5 года. При увеличении ресурса никель-цинковых ЭА до 5–7 лет может быть создан ЭМ с пробегом без подзарядки до 120–150 км. В этом случае возникает промежуточный вариант комплексной энергогенерирующей и транспортной системы, характеризующейся экономией приведенных затрат и сроком окупаемости семь лет и ниже при современном уровне цен. При учете экономического эффекта от улучшения экологической обстановки срок окупаемости снизится.

После повышения цен на топливо экономические показатели комплексной энерготранспортной системы с ЭМ на основе ни-

кель-цинковых аккумуляторов будут значительно лучше показателей энергогенерирующей и транспортной (автомобильной) систем.

С учетом того что значительная часть базисной нагрузки сейчас покрывается ТЭС, работающими на угле, было проведено сравнение энергогенерирующих систем с базисными ТЭС и транспортных (автомобильных) систем с комплексной энерго-транспортной системой с базисными ТЭС и электромобилями. Параметры энергетических и транспортных систем были такие же, как параметры, приведенных в табл. 4.7 и 4.8.

Сравнение показало, что экономия бензина, как и в предыдущем случае, составляет 5,2 млн. т условного топлива в год. Общая экономия топлива – 5,6 млн. т условного топлива в год. Однако годовые эксплуатационные расходы при современном уровне цен в сравниваемых системах при использовании ЭМ со свинцовыми ЭА соизмеримы. Поэтому применение таких ЭМ в системе с базисными ТЭС пока невыгодно. Экономическая целесообразность применения ЭМ в системе с базисными ТЭС может появиться при значительном повышении замыкающих затрат на топливо. Если принять вариант новых цен, предложенный в [163], то экономия приведенных затрат в энерготранспортной системе со свинцовым ЭА составит 1,7 млрд. руб. в год, а срок окупаемости – три года.

Комплексная система, в которой будут использоваться ЭА второго поколения, экономически выгодна и при современных замыкающих затратах на топливо. Срок окупаемости энергосистемы немного более одного года.

В рассмотренных примерах принималось, что происходит полное использование "провальной" энергии для зарядки ЭА. Возможно также частичное использование этой энергии в сочетании с другими устройствами, использующими ночную энергию. В этом случае необходимы анализ и оптимизация систем для нахождения наиболее выгодных вариантов.

Экономические преимущества ЭА в перспективе будут все более проявляться вследствие следующих тенденций в нашей социальной жизни и экономике:

ужесточения предельно допустимых норм вредных выбросов и уточнения методик экономических оценок ущерба загрязнения окружающей среды;

совершенствования ценообразования и, в частности, увеличения цен на топливо;

ускорения научно-технического прогресса в области ЭА, которое обеспечит разработку и использование перспективных ЭА.

Применению ЭМ также будет способствовать хозяйственный механизм, при котором экономические преимущества, получаемые государством, регионом, городом или отраслью промышленности от использования ЭМ (замена дефицитного жидкого топлива, выравнивание графика нагрузок в сетях, улучшение экологической обстановки), будут давать выгоды предприятиям и автохозяйствам, эксплуатирующим ЭМ. К мерам, способствующим развитию ЭМ, следует отнести регулирование цен на автомобили и электромобили (дотации на ЭМ в связи с экономией приведенных затрат в энергосистемах и увеличение цен на автомобили из-за экологического ущерба окружающей среде), более низкие тарифы на ночную энергию и энергию, вырабатываемую в выходные дни, и т.д.

4.6.6. *Электромобили с ЭЭУ на основе ТЭ.* Электромобили могут быть оснащены электрохимическими энергоустановками (ЭЭУ) на основе ТЭ [7; 9; 35; 45, с. 1081–1088; 1153–1155]. В качестве топлива этих ЭЭУ применяются водород, бензин-рафинат (нафта), метанол и др. Воздушно-водородные ЭЭУ имеют ЭХГ на основе ТЭ со щелочным электролитом, систему хранения и подачи водорода, систему очистки и подачи воздуха и другие системы (см. гл. 2). Водород хранится в сжатом виде (в баллонах), криогенном или связанном в интерметаллиды состояниях (см. гл. 2). По мнению советских специалистов, наиболее приемлемым представляется использование интерметаллидных соединений. При использовании чистого кислорода вместо воздуха ЭЭУ имеет систему хранения и подачи кислорода. Электромобиль на основе ЭЭУ имеет большую дальность пробега без заправки водородом, чем ЭМ на основе ЭА (без подзарядки ЭА – рис. 4.13), требует меньше времени на смену емкостей для хранения водорода (15–20 мин) по сравнению с временем на подзарядку ЭА. Как и ЭМ с ЭА, ЭМ с ЭЭУ является экологически чистым транспортным средством, обеспечивает экономию жидкого топлива, однако ЭМ с ЭЭУ значительно дороже автомобиля (примерно на один порядок).

Первый ЭМ с водородно-кислородной ЭЭУ на основе ТЭ с щелочным электролитом номинальной мощностью 32 кВт был создан и испытан фирмами "Юнион Карбайд" и "Дженерал Моторс" (США) еще в 60-х годах, после чего различными фирмами

были испытаны и другие ЭМ с ЭЭУ [7; 9; 42; 86, с. 1201–1220]. В СССР в 70-х годах начались разработки ЭМ на основе водородно-воздушного ТЭ. В 1980 г. прошел успешные дорожные испытания микроэлектробус РАФ-2220, оборудованный комбинированной ЭЭУ, состоящей из воздушно-водородного ЭХГ и буферной батареи никель-цинковых ЭА. Номинальная мощность ЭХГ 10 кВт, напряжение 42 В, ресурс 3000 ч, срок службы 5 лет [35, т. I, с. 117]. Пробег без заправки водородом составлял 150 км [15].

В настоящее время совместно с венгерскими специалистами разрабатывается электробус на базе "Икаруса-543". Энергоустановка включает водородно-воздушный ЭХГ и буферную АБ. Мощность ЭХГ 40 кВт, расход водорода 55 г/кВт·ч, КПД – 55% [175, с. 2003].

Датско-бельгийская фирма "Еленко" разрабатывает ЭЭУ на основе воздушно-водородных ТЭ с щелочным электролитом, предназначенные для городских автобусов и грузовиков. В 1986 г. был создан электробус с ЭЭУ мощностью 10 кВт. Испытания городских автобусов планируется начинать с 1989 г. При производстве мощности 10 МВт в год капитальные затраты на ЭЭУ оцениваются в 800 долл/кВт [31].

В ЭМ на основе ЭЭУ, использующей жидкое топливо (нефтепродукты, метанол), имеются блок переработки топлива (конверсии, очистки топлива и т.д.) и ЭХГ на основе ТЭФКЭ (см. гл. 2). Фирма ЮТК (США) создала и испытала несколько ЭМ с ЭЭУ, работающих на нефтепродуктах [9; 12; 42; 86, с. 1202–1220].

Разрабатываются также ЭЭУ для ЭМ с использованием метанола в качестве топлива [95, с. 1179]. Перспектива применения ЭМ с ЭЭУ на основе ТЭ в значительной степени определяется решением задачи снижения стоимости ЭЭУ в 3–5 раз.

Потенциальный рынок ЭЭУ для автобусов и грузового транспорта при капитальных затратах на них 800–1000 долл/кВт в странах Западной Европы оценивается примерно в 2–5 тыс. МВт [31].

В [39, с. 1136–1143] проведено также сравнение дизельных автобусов и железнодорожных локомотивов с электробусами и электролокомотивами с метанольными ЭЭУ на основе ТЭ с щелочными и кислотным электролитами. При одной заправке топливом дальность пробега электробуса в 1,5–2 раза больше, чем автобуса. Расчетный расход топлива локомотивом был в 1,4–1,5 раза выше, чем электролокомотивом.

4.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ

За последние 15 лет достигнуты заметные успехи в развитии ЭА. Созданы малоуходные и герметичные свинцовые ЭА, увеличен ресурс некоторых ЭА в 1,5–2 раза, началось производство никель-водородных и никель-цинковых ЭА, подготовлены к производству серно-натриевые и галогенно-цинковые ЭА. Новые разработанные ЭА дешевле и имеют удельную энергию в 1,5–3 раза выше удельной энергии традиционных ЭА. Предложены и активно изучаются новые ЭА: редокс-ЭА, ЭА с твердыми и неводными электролитами и литиевыми и полимерными электродами, ЭА с расплавленными электролитами.

Необходимость решения топливно-энергетических и экологических проблем поставила задачу применения ЭА в энергетике для сглаживания графика нагрузок в энергосетях и аккумулярования возобновляемых видов энергии, а в транспортной энергетике – задачу создания энергоустановок для электромобиля.

Как показывает системный технико-экономический анализ, применение ЭА в виде аккумулирующих станций, расположенных недалеко от потребителя, обеспечивает значительную экономию органического топлива, снижает выброс вредных компонентов в атмосферу и при малом времени (до 1000 ч в году) пиковых нагрузок – приведенные затраты в энергосистеме.

Замена части автомобилей на электромобили приводит к экономии дефицитного жидкого топлива, улучшает экологическую обстановку в городах и при определенных условиях дает экономические выгоды.

По мере развития солнечной энергетики и освоения энергии ветра будет возрастать потребность в ЭА.

Предстоящее повышение оптовых цен на топливо и сырье существенно повысит экономический эффект применения аккумуляторов в энергетике и на транспорте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникшая 15–20 лет тому назад электрохимическая энергетика делает первые успешные шаги в области генерации и аккумулярования энергии. Разработаны новые топливные элементы, электролизеры воды и аккумуляторы с улучшенными параметрами. Созданы и испытаны различные энергогенерирующие и аккумулирующие энергоустановки мощностью от нескольких киловатт до нескольких мегаватт.

Электрохимические энергоустановки имеют высокий КПД, который относительно мало зависит от установленной мощности и нагрузки. Модульный характер энергоустановок, их экологическая чистота, высокий КПД и высокая маневренность позволяют устанавливать энергоустановки недалеко от потребителя энергии для аккумулирования энергии или слежения за нагрузкой, что обеспечивает уменьшение потерь энергии при ее передаче и распределении, снижает расход материалов, в том числе металлов, и капитальные затраты. Появляется возможность создания наряду с централизованными энергосистемами систем с большим числом относительно маломощных локальных энергогенерирующих и аккумулирующих устройств. Применение электрохимических энергоустановок обеспечивает экономию дефицитного жидкого и газообразного топлива, улучшение экологической обстановки в регионах, и особенно в городах, а в некоторых случаях и экономию приведенных затрат уже при современном уровне цен.

В работе показано, что технико-экономический анализ в электрохимической энергетике должен иметь системный характер, т.е. при анализе должна рассматриваться вся энергосистема, в которой используются электрохимические энергоустановки.

Электрохимическая энергетика привлекает внимание ученых всего мира. На международных и национальных конференциях по энергетике, электротехнике, водородной энергетике, электрохимии и источникам тока, проводимых ежегодно, обсуждаются различные аспекты электрохимической энергетике. В СССР проведены три всесоюзные конференции по электрохимической энергетике.

Развитию электрохимической энергетике в перспективе будут способствовать некоторые тенденции в народнохозяйственной и социальной жизни страны: ускоренное развитие машиностроения, ужесточение экологических требований, экономия топливно-энергетических ресурсов, повышение цен на топливо и сырье и т.д.

Для широкого применения электрохимических энергоустановок предстоят серьезные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, указанные в книге, а также принятие ряда организационных, экономических и административных мер, способствующих развитию нового направления в науке и технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Прямое превращение энергии топлива в электрическую при помощи топливных элементов. М.: Госинти, 1962.
2. Фильштин В. Топливные элементы: Пер. с нем. М.: Мир, 1968.
3. Топливные элементы. Кинетика электродных процессов. М.: Наука, 1968.
4. Дасоян М.А. Химические источники тока. 2-е изд. Л.: Энергия, 1969.
5. Макрокинетика процессов в пористых средах /Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. М.: Наука, 1971.
6. Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С. Жидкостные пористые электроды. Минск: Наука и техника, 1974.
7. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия, 1974.
8. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. 2-е изд. М.: Советское радио, 1978.
9. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1978.
10. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С. Багоцкого. М.: Наука, 1980.
11. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
12. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
13. Лужин В.К., Коровин Н.В. Кондиционирование электрохимических энергоустановок. М.: МЭИ, 1978.
14. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику /Под ред. В.А. Легасова. М.: Энергоатомиздат, 1984.
15. Чирков Ю.Г. Любимое дитя электрохимии. М.: Знание, 1985.
16. Кромптон Т. Вторичные источники тока: Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
17. Петрин Б.К. Химические источники тока с высокой энергоёмкостью. Итоги науки и техники. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНТИ, 1986. Вып. 8.
18. Коровин Н.В. Химические источники тока и их применение //Электро-технический справочник, т. 2. М.: Энергоатомиздат. 1986. С. 682-702.
19. Тезисы докладов I Всесоюзной научной конференции "Электрохимическая энергетика" /Под ред. Н.В. Коровина, А.Г. Кичеева. М.: МЭИ, 1979.
20. Тезисы докладов II Всесоюзной научной конференции "Электрохимическая энергетика". М.: МЭИ, 1984.
21. Юсти Э., Винзель А. Топливные элементы: Пер. с нем. М.: Мир, 1964.
22. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
23. Bagotsky V.S., Scundin A.M. Electrocatalysts on Supports // *Electrochimica Acta*. 1984. Vol. 29, N 6. P. 757-765; N 7. P. 951-956; 1985. Vol. 30, N 4. P. 485-491.
24. Bohm H. New non-noble metal anode catalysts for acid fuel cells // *Nature*. 1970. Vol. 227, N 5. P. 483-484.
25. Proceed of the Symposium on electrocatalysis. Princeton: Electrochem. Soc. 1974.
26. From electrocatalysis to fuel cells / Ed. Sandstedt. Seattle: Univ. of Washington Press, 1972.
27. Proceed. 10th IECEC, Delaware, 1975, New York, 1975.
28. Электрохимия. Прошедшие 30 и будущие 30 лет: Пер. с англ. / Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982.
29. Kordesch K.B. 25 years of fuel cell development // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125. N 3. P. 77c-91c.
30. Коровин Н.В. Гидразин. М.: Химия, 1980.
31. Fuel cell: Trends in research and application, Paris: Unesco, 1985.
32. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1976.

33. Коровин Н.В., Козлова Н.И., Савельева О.Н. Исследование модифицированных электрокатализаторов // Электрохимия, 1978. Т. 24, № 10. С. 1575–1578.
34. Электрохимия // Труды МЭИ, М.: МЭИ. 1972. Вып. 112.
35. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии (1982 г.). М.: ВИНТИ. Т. 1–3, 1982.
36. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1976.
37. Исследование процессов выщелачивания и стабилизации скелетных катализаторов из поверхностных никель-цинковых сплавов /Д.В. Соколовский, П.И. Заботин и др. // Электрохимия, 1987. Т. 23, № 7. С. 907–911.
38. Свойства перфорированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК /Ю.А. Паншин, Н.А. Дрейман, А.И. Андреева, О.И. Манечкина // Пластические массы, 1977. № 8. С. 7–8.
39. Energy Technology 11. Appl. and Econ. Proced. 11th Energy Technol. Conf. Washington, 1984.
40. Электродные материалы для высокотемпературных ХИТ /РЖ "Энергетика". 1986. 22 ф, № 9, 9 ф 58 П.
41. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. VII Тезисы докладов. Государственный университет. Тарту: 1985.
42. Wiesener K., Garche J., Schneider W. Electrochemische Stromquelle. Berlin: Akademie Verlag, 1981.
43. Jasinski R. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode // J. Electrochem. Soc. 1956. Vol. 112, N 5. P. 526–528.
44. Бойкова Г.В., Жутаева Г.В., Тарасевич М.Р. Механизм электрохимических водородных реакций на высокодисперсном карбиде вольфрама // Электрохимия, 1987. Т. 23, № 7. С. 874–880.
45. Proced. 21st IECEC. San Diego, 1986. Washington. 1986.
46. Висвол В. Хранение водорода в металлах // Водород в металлах /Под ред. Г. Альфельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. С. 244–289.
47. Электровосстановление кислорода на углеродистых материалах, активированных термически обработанными N_4 -комплексами кобальта и железа /К.А. Радюшкина, М.Р. Тарасевич, Е.М. Новикова, В.С. Кублановский // Украинский химический журнал, 1986. Т. 52, № 1. С. 38–41.
48. Электровосстановление кислорода на нефтяных порфиринах /К.А. Радюшкина, М.Р. Тарасевич и др. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 288, № 2. С. 397–400.
49. Коровин Н.В., Максимов Г.Н., Феоктистов А.Ф. Жидкостно-газовый пористый электрод // Электрохимия (Итоги науки и техники). Т. 17. М.: ВИНТИ, 1981. С. 188–209.
50. Электрохимические генераторы с ТЭ, содержащими электролиты из фосфорной кислоты // РЖ "Энергетика". 22 ф, 1984, № 12 ф 14, 1986, № 5, 5 ф 83.
51. Химические источники тока с литиевым электродом /И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. Красноярск: Изд. Красноярского университета, 1983.
52. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды. М.: Экономика, 1986.
53. Ояма Кобаси. Электрохимический генератор мощностью 200 кВт // РЖ "Энергетика", 22 ф, 1986, № 11, 11 ф 45.
54. Справочник по электрохимии /Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1978.
55. Proced. Amer. Power Conf., 47th Ann. Meet., Chicago. 1985.
56. Esixiro M., Muzuo C., Tokuma M., Tokashi C. Энергетическая установка на ТЭ с кислотным электролитом // Toshiba Rev. 1982. Vol. 37, № 12. P. 1017.
57. Proceed. Amer. Power Conf., 45th Ann. Meet. Chicago. 1983.

58. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986.
59. Extended abstracts 37 Meet. ISE, Vilnius, 1986. Vol. 1–4. М.: ВИНТИ, 1986.
60. Plastic may recharge battery's future // Des. News. 1986. Vol. 42, N 22. P. 24.
61. Performance study of a fuel cell Pt-on-C anode in presence CO and CO_2 and Calculation of adsorption // Dhar H.P., Christner L.G., Kush A.K. e.a. // J. Electrochemical Soc. 1986. Vol. 133, N 8. P. 1574–1578.
62. Marianowski L.G. The effect H_2S on molten carbonate fuel cells // Progr. Batteries and Sol. Cells. 1984. Vol. 5. P. 283–299.
63. Коровин Н.В., Волощенко Г.Н., Вагин В.Ф. Энергетические характеристики электрохимических электростанций на основе высокотемпературных элементов с использованием метана // Электрохимия, 1987. Т. 23, № 4. С. 462–468.
64. Feduska W., Isenberg A.O. High temperature solid oxide fuel cell // J. Power Sources. 1983. Vol. 10. N 1. P. 89–102.
65. Квасников Л.А., Тацзединов Р.Г. Регенеративные топливные элементы. М.: Атомиздат, 1978.
66. Proced. of the 3d Intern. Symposium of fuel cells, Brussel. 1969. Brussel: Presse Academiques, 1969.
67. Handbook of fuel cell technology / Ed. Berger. N.Y.: Prentic Hall. 1968.
68. Резников Г.Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. Том 1. Итоги науки и техники. Электрохимические генераторы. М.: ВИНТИ, 1974.
69. Якименко Л.Н., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.: Химия, 1970.
70. Bacon F.T. Fuel cell and grower energy // J. Inst. Fuel. 1974. Vol. 47, N 3. P. 147–160.
71. Akhmedov R.B. Development of electrochemical Power station // Chem. and Petro-Chem. J. 1984. Vol. 15, N 1. P. 43.
72. Eisenberg A., Yeager H.L. Perfluorinated ionomer membrane. Washington: Amer. Chem. Soc. 1982.
73. Appleby A.J. Fluorinated sulfonic acid as fuel Cell electrolytes // Progr. Batteries and Sol. Cells. 1984. Vol. 5. P. 246–250.
74. Справочник химика. 2-е изд. Т. III. Л.: Химия, 1964.
75. Яцковский А.М., Федотов Н.А. Электрохимический метод определения растворимости и коэффициентов диффузии электрохимически активных газов в электролите // Электрохимия, 1969. Т. 5, № 3. С. 312–315, № 9. С. 1052–1054.
76. Bockris J.O.M. Energy Option. London: Taylor and Francis. 1980.
77. Топливные элементы. М.: Наука, 1964.
78. Ext. abstr. 28 Meet. ISE, Varna. 1977. Vol. 2, Varna, 1977.
79. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по электрохимии. Т. 1, 2. Москва: ВИНТИ, 1968.
80. Иванов В.С., Серебрянский Ф.З. Газомасляное хозяйство генераторов с водородным охлаждением. М.: Энергия, 1976.
81. Мировая энергетика. Прогноз развития до 2020 года. /Пер. с англ. под ред. Старшинова Ю.М. М.: Энергия, 1980.
82. Proceed. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Zurich. 1978. Pergamon Press, 1979.
83. New Mater. and New Process. 1985. Vol. 3. Cleveland, Ohio, 1985.
84. Fergusson R.V. Apollo fuel cell power System // Proceed. 23d Ann. Power Sources Conf. P. 11–13.
85. Baileux C. Production d'hydrogene pour electrolyse alcaline de leau // Revue General d'Electricite. 1982. N 3. P. 177–181.
86. Hydrogen Energy Progress VI. Proceed. 6th World Hydr. Energy Conf. Vienna. 1986. Vol. 1–3.
87. Электрокатализ при выделении водорода на титане, его сплавах и графите /М. Якшич, В. Команенич, Р. Атанески, Р. Аджиц // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 9. С. 1355–1360.

88. *Proceed. 25 APSS. Red Bank, 1971.*
89. *Электрохимия и ХИТ. Труды МЭИ. М.: МЭИ, 1980. Вып. 458.*
90. *Proceed. 7th Inter Soc. Energy Convers. Eng. Conf (IECEC), San Diego, Calif., 1972. Washington, 1972.*
91. *Vandenborre H.e.a. Advanced alkaline water electrolysis using inorganic membrane electrolyte technology // Int. J. Hydrogen Energy. 1985. Vol. 10, N 1. P. 719-726.*
92. *Hydrogen Energy Progress III. Proceed. 3d World Hydrogen Energy Conf. Tokyo, 1980.*
93. *Исследование электрокатализаторов катодного выделения водорода на основе малоуглеродистой стали. Активация серосодержащим никелем /Н.В. Коровин, О.Н. Савельева и др. // Электрохимия, 1987. т. 23, № 5. С. 707-709.*
94. *Scinmeer M.C. Fuel cell for the small industrial plant // Industrial Gas. 1974. N 8. P. 15-18.*
95. *Hydrogen Energy Progress IV. Proceed. IVth world Hydrogen Energy Conf., Pasadena, Calif. 1982.*
96. *Progress in fuel cell technology // Platinum Metals Rev. 1981. Vol. 25, N 4. P. 161-162.*
97. *Nat. Fuel Cells Seminar, Orlando, Fla, 1983; Progr. and Abstr., Washington, 1983.*
98. *Proceed. 16th IECEC, Atlanta, 1981.*
99. *Power Sources-8 / Ed. Thomson, N.Y.: Academic Press, 1981.*
100. *Катализаторы, содержащие серу для электролиза воды /Р.Х. Бурштейн, В.Е. Казаринов, А.Г. Пшеничников и др. // Электрохимия, 1987. Т. 23, № 5. С. 711-714.*
101. *Proceed. 15th IECEC, Seattle, 1980.*
102. *Тезисы докладов 8-й Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Л.: ЛПИ, 1983.*
103. *Карасева Т.А. Критерий выбора твердых электролитов с высокой протонной проводимостью // Украинский химический журнал, 1986. Т. 52, № 6. С. 570-573.*
104. *Высокотемпературный электролиз газов /М.В. Перфильев, А.К. Демин и др. М.: Наука, 1988.*
105. *Proceed. 3d Int. Meet. on Solid Electrolyte-Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, 1984.*
106. *Ackerman J.P. Advanced fuel cell development in the United States // Progress Batteries and Sol. Cells. 1984. N 5. P. 13-18.*
107. *Пальгусев С.Ф., Неуйдин А.Д., Федин В.В. Получение водорода электролизом паров воды в электролизере с твердым электролитом // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 26, 1979.*
108. *Шпильрайн Э.Э., Сарумов Ю.А., Попель О.С. Применение водорода в энергетике и энерготехнологических комплексах // Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 4. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 5-22.*
109. *Коровин Н.В., Волощенко Г.Н., Смирнов В.Н. Термодинамические основы высокотемпературной электрохимической конверсии // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 9. С. 1258-1260.*
110. *Справочник по проектированию электрических систем /Под ред. С.С. Рокотьяна и И.М. Шапиро. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1985.*
111. *Горшков А.С. Техничко-экономические показатели тепловых электростанций. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1984.*
112. *Михайлова В.В. Тарифы и режимы электропотребления. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986.*
113. *Прузнер С.Л., Златопольский А.Н., Некрасов А.М. Экономика энергетики СССР. 2-е изд. М.: Высшая школа. 1984.*
114. *Непорожний П.С., Обрезков В.И. Гидроэлектростанции. М.: Энергоиздат, 1982.*
115. *Прузнер С.Л. Экономика теплоэнергетики СССР. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1975.*
116. *Intelec-86: Int. Telecom. Energy Conf. Toronto. (1986). Proceed. New York, 1986.*
117. *Транспорт газа. Ключи к экономичности // Газовая промышленность. 1986. № 11.*
118. *Энергетические установки космических аппаратов /Под ред. Д.Д. Невяровского и В.С. Викторова. М.: Энергоиздат, 1981.*
119. *Soft mit Kupfer und Blei // Elec. Ener. Techn. 1986. Bd. 31, N 4. S. 39-41.*
120. *Edwards B.D. Energy storage systems worldwide // Int. Congress Transport. Electr. SAE paper series. Dearborn. 1982. P. 47-57.*
121. *Woods R.R. An onsite fuel cell test program in underway in the USA // Mod. Power Syst. 1984. Vol. 4, N 6. P. 39, 41-43.*
122. *Proceed. 18th IECEC. Orlando, 1983.*
123. *SCE launches 50 MWh battery project // Power Eng. 1986. Vol. 90, N 9. P. 48.*
124. *Itoh N. Present state of fuel cells in Japan // Sci. and Technol. Jap. 1986. Vol. 5, N 18. P. 18-20.*
125. *Catalano Lee. Can fuel cells survive in the free market in the 1990 s? // Power. 1984. Vol. 128, N 2. P. 61-63.*
126. *Proceed. 12th IECEC, Washington, 1977.*
127. *Бесчинский А.А., Башмаков И.А. Энергетика. Надежды и ожидания // Энергия, 1987, № 6. С. 11-17.*
128. *Warshay Marvin. Status of commercial phosphoric acid fuel cell power plant system development in USA // Progr. Batteries and Sol. Cells. 1984. Vol. 5. P. 7-12.*
129. *Клосс А.И., Центер Б.И., Сергеев В.М. Современное состояние проблем полугазовых аккумуляторов // Сборник работ по химическим источникам тока. Т. 10. Л.: Энергия, 1975. С. 160-166.*
130. *Плазменный радиолиз углекислого газа сильным пучком релятивистских электронов /В.А. Легасов, А.К. Вакар, В.П. Денисенко и др. // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243, № 2. С. 323-325.*
131. *Talbot J.R.W. The potential of electrochemical batteries for bulk energy storage in the CEBG system // Int. Conf. Energy Storage. Brighton. 1981. P. 411-428.*
132. *Proceed. 20th IECEC. 1985. Warrendale, Pa, 1985.*
133. *Герасимов А.Г. Развитие химических источников тока. // Сб. Электротехн. пром-сть. Сер. Химические и физические источники тока. 1976, № 2 (47). С. 1-4.*
134. *Benjamin Th., Camara E.H. The fuel cell: key to practically unlimited energy // Foot. Prints. 1985. Vol. 48, N 2. P. 19-38.*
135. *Progr. Batteries and Sol. Cells. 1984. Vol. 5. P. 31-338.*
136. *Proceed. 19th IECEC. San-Francisco, 1984.*
137. *Intelec-84: Int. Telecom. Energy Conf. New Orleans (1984). Proceed. New York, 1984.*
138. *Toward development the solid oxide fuel cell // Energy Eng. 1986. Vol. 83, N 4. P. 68-69.*
139. *Центер Б.И., Лызлов Н.Ю. Герметичный свинцово-водородный аккумулятор // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 682-685.*
140. *Промышленные тепловые электростанции / Под ред. Е.Я. Соколова. 2-е изд. М.: Энергия, 1979.*
141. *Коровин Н.В., Лужин В.К., Розов Е.Е. Техничко-экономическая оценка цинк-ферроцианидного аккумулятора для стационарных энергоустановок. Деп. № 2570-ЭН Информэнерго 1611. 1987, ВИНТИ, 1987, № 9, с. 187.*
142. *Скалкин Ф.В., Канаев А.А., Капп Н.З. Энергетика и окружающая среда. Л.: Энергия, 1981.*
143. *Химия окружающей среды: Пер. с англ. / Под ред. Дж. О.М. Бокриса. М.: Химия, 1982.*
144. *Fuel cells for 90S // EPRI Journal. 1984. Vol. 9, N 7. P. 6-13.*
145. *Жигалин О.И., Лупачев П.Д. Уменьшение токсичности автомобильных двигателей. М.: Транспорт, 1986.*

146. Malhern P.J., Haering R.R. Rechargeable nonaqueous lithium / Mo_6O_8 battery // Can. J. Phys. 1984. Vol. 62. P. 527–531.
147. Proceed. Amer. Power Conf. 48 Annu. Meet. Chicago. 1986.
148. DOE optimism with fund for solid – oxide electrolyte cell // Res. Dev. 1986. Vol. 28, N 9. P. 68–70.
149. Proceed. 3d Int. Seminar Lithium Battery. Technol. and Appl. Deerfield Beech, Fla. 1987.
150. Proceed. 11 Int. Power sources Symp. Brighon. 1978.
151. Extended Abstracts 2nd Int. Meet. Lithium Batteries. Tokyo. 1984.
152. Христич В.А., Тумановский А.Г. Газотурбинные двигатели и защита окружающей среды. Киев.: Техника, 1983.
153. Sodium-sulfur Starts to deliver // Engineer. 1985. Vol. 26, N 6758. P. 31–32.
154. Weddigen G. Electrical data of sodium / Sulfur cell operating with dissolved catholyte // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127, N 6. P. 1225–1227.
155. Hydrogen Energy progress V. Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf. Toronto, 1984.
156. Израэль Ю. Экология без косметики // Правда, 1987 (7 сентября), № 250.
157. Веников В.А., Журавлев В.Г., Филиппова Т.А. Энергетика в современном мире. М.: Знание, 1986.
158. Эйдинов А.А., Дижур М.М. Направление развития тяговых источников тока для электромобилей. М.: НИИАвтопром, 1985.
159. Rigney D.M. Expansion planning with dispersed fuel cell power plants on actual utility systems // IEEE Trans. Power Appar. and Syst. 1984. Vol. 104, N 9. P. 2388–2393.
160. Ставров О.А. Перспектива создания эффективного электромобиля. М.: Наука, 1984.
161. Прикладная электрохимия. Под ред. А.П. Томилова. 3-е изд. М.: Химия, 1984.
162. Макаров А.А. Нуждается в совершенствовании // Энергия, 1987, № 4. С. 22–23.
163. Цены нужно менять / В.А. Волконский, А.И. Кузовкин, Р.В. Орлов и др. // Энергия. 1987. № 6.
164. Proceed. Int. Seminar "Hydrogen as an Energy Vector". Bruxelles, 1980. Dordrecht, 1980.
165. Japanische Plane bei Brennstoffzellen und Solarenergie // Elektrizitätswirtschaft. 1985. Bd. 84, N 10. S. 493–494.
166. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы / Под ред. Б.В. Иоффе. Л.: Химия 1985.
167. Методические указания по расчету выбросов вредных веществ автомобильным транспортом. М.: Гидрометеиздат, 1983.
168. Busi J.D., Turner R. Current developments in electric ground propulsion system // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121, N 6. P. 183–190c.
169. Chopra S.C. Traction batteries for electric vehicle application // Trans. SEEST. 1983. Vol. 18, N 3. P. 227–240.
170. Progr. Batteries and Sol. Cells. Vol. 6, Cleveland, Ohio. 1987.
171. Schnatz D. A bipolar cell for advanced water electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy, 1982. Vol. 7, N 9. P. 703–710.
172. Колодный И.М. Перспективы создания и применения электромобилей за рубежом. Киев: Техника, 1982.
173. Extended Abstracts 3d Int. Meet. Lithium Batteries. Tokyo. 1986.
174. Extended Abstracts 19th Meet ISE, Budapest, 1978.
175. Hydrogen Energy Progress VII. Proc. 7th World Hydr. Energy Conf. Vol. 1–3. Moscow. 1988.

ОГЛАВНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. Электрохимические элементы и установки, микро- и макрокинетика электродных процессов	6
1.1. Основные виды электрохимических элементов и установок	6
1.2. Термодинамика электрохимических элементов и ячеек	16
1.3. Электрохимическая кинетика	24
1.4. Электрокатализаторы	29
1.5. Диффузионная поляризация. Макрокинетика процессов в пористых электродах	37
1.6. Ионные проводники и их электрическая проводимость	46
Глава вторая. Электрохимическая генерация энергии	53
2.1. Топливные элементы	53
2.2. Кислородно (воздушно)-водородные ТЭ. Термодинамика и кинетика процессов	62
2.3. Топливные элементы с щелочным электролитом	71
2.4. Топливные элементы с кислотными электролитами	79
2.5. Высокотемпературные топливные элементы	83
2.6. Электрохимические генераторы (ЭХГ)	91
2.7. Системы подготовки и хранения реагентов	99
2.8. Электрохимические энергоустановки (ЭЭУ) и электростанции (ЭЭС)	108
2.9. Сравнение ЭЭУ и ЭЭС с другими энергоустановками и электростанциями	126
2.10. Основные области применения ЭЭУ и ЭЭС	134
2.11. Заключение по главе	148
Глава третья. Электролиз воды и перспективы его применения в энергетике	150
3.1. Свойства, получение и применение водорода	150
3.2. Электролиз воды	157
3.3. Высокотемпературный электролиз воды и электрохимическая конверсия топлива	170
3.4. Технично-экономическое сравнение способов производства водорода	175
3.5. Технично-экономическое сравнение электрогенерирующих систем	183
3.6. Заключение по главе	191
Глава четвертая. Крупномасштабное электрохимическое аккумулярование энергии	192
4.1. Характеристики электрохимических аккумуляторов	192
4.2. Аккумуляторы, выпускаемые серийно	198
4.3. Новые низкотемпературные аккумуляторы	209
4.4. Высокотемпературные аккумуляторы	226
4.5. Перспектива использования ЭА для выравнивания графика нагрузок в энергосетях	233
4.6. Электромобиль и энергетика	241
4.7. Заключение по главе	255
Заключение	255
Список литературы	257